

Beschreibung der einzelnen Metalle und ihrer Verbindungen.

A. Leichte Metalle.

I. Metalle der Alkalien.

Kalium, K. Rubidium, Rb. Cäsium, Cs. Natrium, Na. Lithium, Li.

Allgemeiner Charakter der Alkalimetalle.

Allgemeiner Charakter. Von ausgezeichnetem Metallglanz; bei gewöhnlicher Temperatur von Wachsconsistenz, öder doch jedenfalls sehr weich, in der Kälte hart und spröde. Sie schmelzen zum Theil unter 100°C. und verflüchtigen sich in der Rothglühhitze (Kalium und Natrium), zum Theil aber schmelzen sie erst über 100°C. und sind in der Rothgluth nicht flüchtig (Lithium). Sie sind (mit Ausnahme von Rubidium) leichter als Wasser, oxydiren sich an der Luft sehr leicht bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur und zersetzen schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser unter Wasserstoffgasentwicklung.

Die Oxyde der Alkalimetalle heißen Alkalien. Die Oxydhydrate kaustische Alkalien.

Die Oxyde dieser Metalle heissen Alkalien. Sie sind die stärksten Salzbasen und verbinden sich mit Wasser zu den Hydraten oder Hydroxyden der Alkalien, welche auch kaustische Alkalien genannt werden. Diese haben einen ätzenden, laugenhaften Geschmack, zerstören die Haut und alle organischen Gewebe, wirken kaustisch und sind in Wasser leicht löslich. Ihre Lösungen färben geröthete Lackmuspunctur blau, den Farbstoff der Veilchen und Rosen grün, jenen der Curcumawurzel braun (alkalische Reaction). Die Hydroxyde der Alkalien sind leicht schmelzbar, verflüchtigen sich aber erst in sehr hohen Temperaturen und verlieren auch beim stärksten Erhitzen kein Wasser. Sie ziehen aus der Luft Wasser und Kohlensäure an.

Ihre Salze sind grösstentheils in Wasser löslich.

Sämmtliche Glieder der Gruppe sind einwerthig oder einatomig (wie Wasserstoff, Chlor etc.).

K a l i u m.

Symb. K. Aequivalentgewicht = 39,2. Atomgewicht $K^1 = 39,2$. Specificisches Gewicht 0,865.

Eigenschaften. Silberweisses, stark glänzendes Metall, bei gewöhnlicher Temperatur von Wachsconsistenz, in der Kälte spröde, bei $+ 62,5^\circ C.$ zu einer Flüssigkeit schmelzend, in der Rothglühhitze verdampfend und ein grünes Gas bildend. Das Kalium ist sonach bei Rothglühhitze destillirbar. Es kann unter Umständen krystallisirt erhalten werden und zwar in Krystallen des quadratischen Systems. Eigen-
schaften.

Die Verwandtschaft des Kaliums zum Sauerstoff ist so gross, dass es sich damit schon bei gewöhnlicher Temperatur verbindet; daher kommt es, dass es an der Luft sogleich anläuft, indem es sich dabei nämlich zu Kaliumoxyd oxydirt. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit violetter Flamme. Auf Wasser geworfen, entzündet es sich ebenfalls augenblicklich und verbrennt mit Flamme. Diese Erscheinung beruht darauf, dass es sich mit dem Sauerstoff des Wassers unter sehr starker Erhitzung vereinigt und den Wasserstoff des Wassers in Freiheit setzt; die bei diesem Vorgange entwickelte Hitze aber ist so gross, dass der Wasserstoff sich entzündet und mit einer Flamme brennt, die durch das in der Flamme verdampfende und verbrennende Kalium violett gefärbt erscheint. Das gebildete Kaliumoxyd löst sich in dem Wasser, mit welchem der Versuch angestellt wurde, als Aetzkali auf. Das Kalium zersetzt daher das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grosser Heftigkeit.

Ausserdem entzieht das Kalium in höherer Temperatur, vermöge seiner eminenten Verwandtschaft zum Sauerstoff, den meisten Oxyden ihren Sauerstoff, wobei nicht selten ebenfalls Feuererscheinung stattfindet. Es ist daher das Kalium eines der kräftigsten Reductionsmittel, die wir besitzen. So entzieht es, wie wir gesehen haben, der Borsäure, der Kieselsäure, der Kohlensäure den Sauerstoff; so verbrennt es ferner auf Kosten ihres Sauerstoffs in vielen sauerstoffhaltigen Gasarten, so z. B. im Kohlensäure-, im Stickoxydgase.

So gross aber auch die Verwandtschaft des Kaliums zum Sauerstoff ist, so wird doch das Kaliumoxyd selbst in sehr hoher Hitze von gewissen Substanzen reducirt, so z. B. durch Eisen in der Weissglühhitze und bei derselben Temperatur auch durch Kohle. Während also bei Rothglühhitze das Kalium der Kohlensäure ihren Sauerstoff unter Abscheidung von Kohle entzieht, findet bei Weissglühhitze das Umgekehrte statt; es wird nämlich dann das Kaliumoxyd zu Kalium unter Bildung von Oxyden des Kohlenstoffs reducirt.

Auch zu anderen Elementen hat das Kalium grosse Verwandtschaft, so zu den Salzbildnern, dem Schwefel und Phosphor.

Wegen seiner leichten Veränderlichkeit kann das Kalium nicht an der Luft oder in lufthaltenden Gefässen aufbewahrt werden; man bewahrt es gewöhnlich unter Steinöl: einer sauerstofffreien Flüssigkeit, deren Bestandtheile Kohlenstoff und Wasserstoff sind.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Kalium findet sich als solches nicht in der Natur und kann nur durch Reduction des Kaliumoxydes erhalten werden.

Darstellung.

Darstellung. Es giebt mehrere Methoden der Darstellung des Kaliums. Man erhält es nämlich:

1. Durch Zersetzung von Aetzkali (Kaliumhydroxyd, Kalihydrat) mittelst des elektrischen Stromes. Das Kaliumoxyd zerfällt dabei in Kalium, welches sich am negativen und Sauerstoff, welcher sich am positiven Pole ausscheidet.

2. Durch Zersetzung des Kaliumoxyds mittelst metallischen Eisens in der Weissglühhitze. Die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Eisen überwiegt bei dieser hohen Temperatur jene zum Kalium; letzteres wird daher reducirt und entweicht gasförmig. Da diese Operation in einem Destillationsapparate ausgeführt wird, so verdichtet sich das Kalium in der mit Steinöl gefüllten Vorlage. Das Eisenoxyd bleibt in der Retorte zurück.

3. Durch Destillation eines Gemenges von kohlensaurem Kalium und Kohle in der Weissglühhitze aus einer eisernen Retorte. In diesem Falle wirkt die Kohle als Reductionsmittel und es wird auf Kosten des Sauerstoffs des Kaliumoxydes die Kohle oxydirt.

4. Endlich scheint das Kalium aus seinen Verbindungen durch Natrium reducirt werden zu können. Doch verläuft dieser Vorgang nicht so glatt, dass sich bis jetzt darauf eine Methode seiner Darstellung gründen liesse.

Geschichtliches.

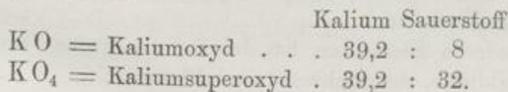
Geschichtliches. Das Kalium wurde 1807 von H. Davy entdeckt und damit der Anstoss zur Entdeckung verschiedener anderer Metalle und zur Erkenntniss der Zusammengesetztheit mehrerer bis dahin für einfach gehaltener Körper gegeben. H. Davy gewann das Kalium aus dem bis dahin für einen einfachen Körper gehaltenen Aetzkali (Kaliumhydroxyd) mit Hülfe einer starken Volta'schen Säule.

Verbindungen des Kaliums.

Kalium und Sauerstoff.

Verbindungen des Kaliums.

Mit Sauerstoff verbindet sich das Kalium in zwei Verhältnissen. Diese sind in Aequivalentformeln:



Wir werden nur ersteres, das Kaliumoxyd, in den Kreis näherer Betrachtung ziehen. Letzteres, ein gelber Körper, bildet sich bei der Verbrennung von Kalium in trockenem Sauerstoffgase; der Luft ausgesetzt, zieht er begierig Feuchtigkeit an und entwickelt Sauerstoff; mit Wasser behandelt setzt er sich unter Sauerstoffentwicklung in Kaliumhydroxyd um. Seine Zusammensetzung ist noch nicht mit genügender Sicherheit festgestellt.

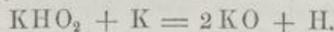
Kaliumoxyd.

Syn. Kali.

| | |
|----------------------------|-------------------------------|
| K O | K ₂ O |
| Aequivalentgewichtsformel. | Atomistische Molekularformel. |
| Aequivalentgewicht = 47,2. | Molekulargewicht = 94,4. |

Grauweisser, fester, spröder Körper von muschligem Bruche. Etwas ^{Kali} über der Rothglühhitze schmelzend, sehr schwer verflüchtigbar. Mit Wasser verbindet er sich unter Feuererscheinung zu Kaliumhydroxyd. Letzteres ist die stärkste aller bekannten Salzbasen und verbindet sich mit Säuren zu den Kaliumsalzen, welche auch Kalisalze genannt werden.

Das Kaliumoxyd ist nur sehr schwierig rein zu erhalten. Am leichtesten gewinnt man es noch durch Zusammenschmelzen von Kaliumhydroxyd mit ebensoviel Kalium, als schon darin enthalten ist. Der Wasserstoff des Wassers wird frei und der Sauerstoff desselben vereinigt sich mit dem Kalium:



Kaliumhydroxyd.

Syn. Kaliumoxydhydrat. Kalihydrat. Aetzkali. Aetzstein. *Lapis causticus*.

| | |
|------------------------------|-------------------------------|
| KHO ₂ oder KO, HO | KH O |
| Aequivalentgewichtsformel. | Atomistische Molekularformel. |
| Aequivalentgewicht = 56,2. | Molekulargewicht = 56,2. |

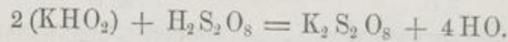
Weisser, harter, undurchsichtiger Körper von krystallinischem Bruche, in dunkler Rothglühhitze schmelzend und dann, wie Oel, in eine farblose Flüssigkeit verwandelt, fließend, in sehr hohen Hitzegraden sich unter Zersetzung verflüchtigend. ^{Kalihydrat.}

Zerfließt an der Luft, indem es aus selber Wasser anzieht, in welchem es sich löst; es zieht ferner aus der Luft auch Kohlensäure an, mit der es sich zu kohlenurem Kalium verbindet. In Wasser löst es sich leicht und unter starker Erhitzung auf; die wässrige Lösung führt den Namen Kalilauge, oder *Liquor Kali caustici*. Auch in Weingeist ist es löslich. Seine Auflösung greift Glas und Thongeschirre an, schmeckt

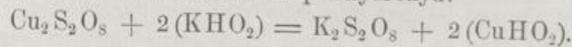
Kalilauge.
Liquor
Kali caustici.

höchst ätzend und wirkt zerstörend auf alle thierischen und viele pflanzlichen Substanzen ein. Es ist daher ein sehr kräftiges Aetzmittel und wird in der Chirurgie zum Aetzen angewandt. Behufs dieser Anwendung wird es in Stangenform gebracht, indem man es schmilzt und im geschmolzenen Zustande in eine Form von Bronze giesst, aus der es nach dem Erkalten in Gestalt von federkielartigen Stäbchen entfernt werden kann. In dieser Gestalt führt es den Namen *Kali causticum fusum*, oder *Lapis causticus*.

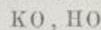
Mit Säuren zusammengebracht, zersetzt es sich stets in der Art, dass Wasser frei wird, während sich das Kalium mit der Säure zu einem Kaliumsalze vereinigt. Kaliumhydroxyd z. B. und Schwefelsäure geben schwefelsaures Kalium und Wasser:



Das Kaliumhydroxyd setzt sich ferner, da es die stärkste Salzbasis ist, mit den Salzen aller übrigen Basen in der Weise um, dass das Kalium sich mit den Säuren derselben verbindet und die anderen Basen ausgeschieden werden. Die sich ausscheidende Basis nimmt dabei häufig das aus dem Kaliumhydroxyd freiwerdende Wasser auf. So giebt eine Auflösung von schwefelsaurem Kupfer mit Kaliumhydroxyd vermischt, schwefelsaures Kalium und Kupferhydroxyd:



Da nun Kaliumoxyd sich mit Wasser unter Feuererscheinung zu Kaliumhydroxyd vereinigt, wobei stets auf 1 Aeq. Kaliumoxyd 1 Aeq. Wasser aufgenommen wird, da ferner das Kaliumhydroxyd mit Säuren sich unter Freiwerden von 1 Aeq. Wasser vereinigt, da es endlich mit Salzen zusammengebracht, die Basen derselben ausscheidet, welche aber dabei 1 Aeq. Wasser aufnehmen, hat man in völliger Analogie mit der auf ähnlichen Vorgängen beruhenden Theorie der Säurehydrate, dem Kaliumhydroxyd die Formel



gegeben und es Kaliumoxydhydrat genannt. Die neuere atomistisch-moleculare Betrachtungsweise leitet das Kaliumhydroxyd von einem Molekül Wasser ab, in der Art, dass 1 Atom H im Wassermolekül durch 1 At. K ersetzt zu denken ist.

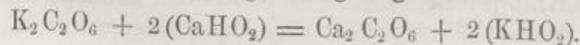
Die Auflösungen des Kaliumhydroxyds zeigen auch in sehr verdünntem Zustande noch stark basische, oder, wie man es auch nennt, alkalische Reaction, d. h. sie bläuen durch Säuren geröthetes Lackmuspapier und bräunen den gelben Farbstoff der Curcumawurzel.

Vorkommen.

Weder das Kaliumoxyd noch das Kaliumhydroxyd kommen in der Natur als solche vor.

Darstellung.

Man gewinnt das Kaliumhydroxyd aus dem kohlensauren Kalium, indem man dieses, in Wasser gelöst, durch Calciumhydroxyd bei Kochhitze zersetzt. Der dabei stattfindende Vorgang ist der durch nebenstehende Formelgleichung ausgedrückte:



Man verfährt bei dieser Darstellung in nachstehender Weise: 1 Thl. kohlen-saures Kalium, in 10 Thln. Wasser gelöst, wird in einem eisernen oder silbernen Kessel zum Kochen erhitzt und nun so lange in kleinen Partien gelöschter Kalk (Calciumhydroxyd) eingetragen, bis die Zersetzung vollendet ist. Die durch Absetzenlassen geklärte Auflösung des Kalihydrats: Kalilauge, wird mittelst eines Hebers abgezogen, in einem blanken silbernen oder eisernen Kessel rasch bis zur Trockne verdampft und der Rückstand in einem Silbertiegel bei Glühhitze geschmolzen (*Kali causticum fusum*).

Kaliumsalze.

Kalisalze. Syn.

Alle Kaliumsalze sind in schwacher Glühhitze nichtflüchtig, sie lösen sich fast alle leicht in Wasser und sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist. Die meisten sind krystallisirbar. Der Weingeist- und Löthrohrflamme ertheilen sie eine charakteristische violette Farbe. Das Spectrum der Kaliflamme zeigt zwei charakteristische Linien, eine rothe, der Fraunhofer'schen Linie A des Sonnenspectrums entsprechend und eine blaue. Bei den Spectroskopen, deren Scale die Natriumlinie und zugleich die Fraunhofer'sche Linie D bei 50 zeigt, oder darauf eingestellt ist, liegt die rothe Kaliumlinie bei 15, die blaue bei 157. (Vgl. die beigeheftete Spectraltafel*). Die Auflösungen der Kaliumsalze werden durch einen Ueberschuss von Weinsäure und durch Platinchlorid gefällt. Mehrere von ihnen finden sich im Pflanzen- und Thierreiche und bleiben nach Verkohlung der organischen Substanz in der Asche zurück. Namentlich die Asche der Landpflanzen ist reich an gewissen Kaliumsalzen.

Allgemeiner Charakter derselben.

Die wichtigeren Kaliumsalze sind folgende:

Neutrales kohlen-saures Kalium, Kaliumcarbonat, neutrales kohlen-saures Kali: $K_2C_2O_6$ oder K_2CO_3 oder $2KO, C_2O_4$.

Dieses Salz stellt eine weisse, an der Luft rasch zerfliessende, nur schwierig krystallisirbare, laugenhaft schmeckende und stark alkalisch reagirende Masse dar, die in Wasser in allen Verhältnissen löslich ist und in starker Glühhitze schmilzt. Aus einer heiss bereiteten concentrirten Lösung von kohlen-saurem Kalium scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus, welche 20 Procent Wasser enthalten und nach der Formel $K_2C_2O_6 + 4 aq.$ zusammengesetzt sind.

Neutrales kohlen-saures Kali.

Durch verschiedene andere Salze verunreinigtes kohlen-saures Kalium ist die sogenannte Pottasche, welche gewöhnlich etwas bläulich oder grünlich gefärbt ist.

Pottasche.

*) Bei allen späteren, sich auf die Spectren beziehenden Angaben ist diese Scaleneinstellung zu Grunde gelegt.

Die Pottasche ist eine in den Gewerben, so namentlich in der Glas- und Seifenfabrikation, in grossen Quantitäten gebrauchte Substanz, welche aus der Holzasche dargestellt wird. Die Holzasche und die Asche auch anderer Pflanzenorgane von Binnenpflanzen ist ein Gemenge verschiedener, in Wasser theils löslicher, theils unlöslicher Salze. Von den löslichen macht das kohlen-saure Kalium den Hauptbestandtheil aus. Wird die Asche mit Wasser ausgelaugt und die Lösung zur Trockne eingedampft, so bleibt als Rückstand eine Salzmasse, welche die sogenannte rohe Pottasche darstellt. Sie besteht, wie bereits oben bemerkt, im Wesentlichen aus kohlen-saurem Kalium, enthält aber auch noch andere Salze, so namentlich schwefelsaures Kalium, Chlorkalium und Natriumsalze, nebst unverbrannten organischen Materien und geringen Mengen von kiesel-saurem Kalium. Die rohe Pottasche wird gewöhnlich gegläht (calcinirt) und so in den Handel gebracht.

Aus der Pottasche erhält man ein ziemlich reines kohlen-saures Kalium durch Auflösen derselben in wenig Wasser, wobei die schwerer löslichen Salze zum Theil schon ungelöst zurückbleiben und Eindampfen der Lösung, bis alle fremden (sämmtlich schwerer löslichen) Salze auskrystallisirt sind. Durch Eindampfen der Mutterlauge bis zur Trockne erhält man dann die gereinigte Pottasche.

Gereinigte
Pottasche.

Kohlen-saures Kalium erhält man ferner durch Glühen von Weinstein, dem Kaliumsalz einer organischen Säure: der Weinsäure, welches durch Glühen in kohlen-saures Kalium übergeht. Auch durch directe Einwirkung von Kohlen-säuregas auf Kaliumhydroxyd erhält man kohlen-saures Kalium, indem, wie bereits oben bemerkt wurde, das Kaliumhydroxyd die Kohlen-säure aus der Luft sehr begierig anzieht. In der That wenden wir, diese Verhältnisse benutzend, wenn es sich darum handelt, Kohlen-säuregas aus einem Gasgemenge zu entfernen, oder Kohlen-säure überhaupt zu absorbiren, stets Kaliumhydroxyd an, wie bereits weiter oben (S. 319) des Näheren auseinandergesetzt wurde.

Das kohlen-saure Kalium findet eine ausgedehnte praktische Anwendung, namentlich auch in der Medicin unter dem Namen *Kali carbonicum purum*, ferner zur Darstellung vieler chemischer und pharmaceutischer Präparate, zur Bereitung der Seifensiederlauge (unreine Kalilauge) und unter Anderem auch in der Glasfabrikation.

Saures koh-
len-saures
Kali

Saures kohlen-saures Kalium. Saures Kaliumcarbonat. Saures kohlen-saures Kali: $\text{HK}_2\text{C}_2\text{O}_6$ oder HKCO_3 oder $\text{KO,HO, C}_2\text{O}_4$. Bildet ziemlich grosse durchsichtige, farblose, nicht zerfliessliche Krystalle des monoklinometrischen Systems. Löst sich in etwa 4 Thln. kalten Wassers, reagirt schwach alkalisch und wird beim Kochen seiner Lösung in neutrales Salz verwandelt. Die Krystalle des Salzes, erhitzt verwandeln sich in neutrales kohlen-saures Kalium, Wasser und Kohlen-säureanhydrid: $2(\text{HK}_2\text{C}_2\text{O}_6) = \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_5 + 2\text{HO} + \text{C}_2\text{O}_4$.

Das Salz führt auch den Namen zweifach kohlen-saures Kali (*Kali bicarbonicum*).

Es wird erhalten durch Einwirkung von Kohlensäuregas auf neutrales kohlen-saures Kalium und findet in der Medicin zu den sogenannten Satura-tionen Anwendung. findet zu Satura-tionen An-wendung.

Neutrales schwefelsaures Kalium. Kaliumsulfat. Schwefel-saures Kali: $K_2S_2O_8$ oder K_2SO_4 oder $2KO, S_2O_6$. Krystallisirt in harten, farblosen, durchsichtigen, sechsseitigen Säulen, besitzt einen bitterlich-salzigen Geschmack und schmilzt in der Rothglühhitze ohne Zer-setzung. In Wasser ist dieses Salz ziemlich schwierig löslich, in Wein-geist ganz unlöslich. Neutrales schwefel-saures Kali.

Dieses Salz ist ein Bestandtheil der Holzasche und findet sich über-haupt als Bestandtheil vieler Pflanzen; im Thierreiche dagegen findet es sich nur im Harn in erwähnenswerther Menge, im Blute sind jedoch ebenfalls geringe Mengen davon enthalten. Das schwefelsaure Kalium er-hält man bei der Reinigung der Pottasche als Nebenproduct, ferner durch Sättigen von kohlen-saurem Kalium mit Schwefelsäure und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation.

Es findet eine sehr beschränkte Anwendung in der Medicin (*Kali sulfuricum purum*).

Saures schwefelsaures Kalium. Saures Kaliumsulfat. Sau-res schwefelsaures Kali: HKS_2O_8 oder $HKS O_4$ oder HO, KO, S_2O_6 . Monoklinometrische, farblose, sauerschmeckende, in Wasser leicht lös-liche und leicht schmelzbare Krystalle. Beim Erhitzen verlieren sie Wasser und Schwefelsäure und verwandeln sich in neutrales schwefel-saures Kalium. Saures schwefel-saures Kali.

Das saure schwefelsaure Kalium erhält man als Nebenproduct bei der Bereitung der Schwefelsäure, oder durch Zusammenschmelzen des neutra-len Salzes mit seinem halben Gewicht Schwefelsäure.

Salpetersaures Kalium. Kaliumnitrat. Salpetersaures Kali. Salpeter: KNO_3 oder $KN O_3$ oder KO, NO_3 . Das salpetersaure Ka-lium oder der Salpeter bildet farblose, durchsichtige, säulenförmige, gestreifte, inwendig nicht selten hohle Krystalle des rhombischen Systems von kühlendem, scharf salzigem Geschmack. Bis auf $350^\circ C$. erhitzt, schmilzt er zu einem dünnflüssigen Liquidum, noch stärker erhitzt zer-setzt er sich, indem Sauerstoff entweicht und salpetrigsaures Kalium zu-rückbleibt. In noch höherer Temperatur zersetzt sich auch dieses, indem Sauerstoff und Stickstoff entweichen und im Rückstande nur noch Kalium-oxyd mit etwas Kaliumsuperoxyd enthalten ist. Der Salpeter ist in Wasser ziemlich leicht löslich und seine Löslichkeit nimmt mit der Temperatur Salpetersau-res Kali.

bedeutend zu. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 13 Thle. Salpeter auf, 100 Thle. Wasser aber von 97° C. 236 Thle.

Der Salpeter ist, wie alle salpetersauren Salze (vgl. S. 121 u. 430), ein sehr kräftiges Oxydationsmittel und veranlasst in höherer Temperatur die Oxydation von brennbaren Körpern, wie Kohle, Schwefel, Phosphor, Eisen, Zink u. a. m. unter lebhafter Licht- und Wärmeentwicklung. Gemenge von Salpeter und Kohle, oder von Schwefel und Salpeter, oder endlich von Schwefel, Kohle und Salpeter verpuffen in der Hitze mit grosser Heftigkeit; Salpeter auf glühende Kohlen geworfen, bewirkt ihre Verbrennung unter lebhaftem Funkensprühen.

Der Salpeter findet sich in der Natur in heissen Ländern, namentlich in Aegypten und Ostindien nach der Regenzeit, in ziemlicher Menge an gewissen Stellen des Erdbodens ausgewittert. Der durch Auslaugen der Erde und Abdampfen der Salzlauge gewonnene Salpeter ist noch nicht rein und wird als indischer Rohsalpeter in den Handel gebracht. Ein Theil des käuflichen Salpeters wird aber künstlich im Grossen durch Nachahmung derjenigen Bedingungen gewonnen, auf welchen wahrscheinlich die Bildung des natürlichen Salpeters beruht. Die Bildung des natürlich vorkommenden Salpeters scheint nämlich darauf zu beruhen, dass in der Erde vorhandene, thierische stickstoffhaltige faulende oder verwesende Stoffe bei ihrer Zersetzung Ammoniak liefern, welches durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft zunächst in salpetrige Säure verwandelt wird: $H_3N + 6O = NO_3 + 3HO$. Die salpetrige Säure vereinigt sich dann mit den in der Erde vorhandenen Basen, namentlich Kali und Kalk, zu salpetrigsauren Salzen, die unter der fortdauernden Einwirkung des Sauerstoffs allmählig in salpetersaure Salze übergehen.

Indischer Rohsalpeter.

Künstliche Darstellung des Salpeters in den Salpeterplantagen.

Man gewinnt nun in den sogenannten Salpeterplantagen in ganz ähnlicher Weise künstlich Salpeter, indem man stickstoffhaltige thierische faulende und verwesende Stoffe, Harn, Mistjauche und thierische Abfälle aller Art, mit Kali- und kalkhaltiger Erde, z. B. Bauschutt, oder auch wohl kohlen-sauren Salzen: natürlichem kohlen-sauren Kalk oder kohlen-saurer Bittererde, auch wohl mit Holz-asche, oder kalihaltigen Gebirgsarten, z. B. verwittertem Feldspat versetzt, Jahre lang der Einwirkung der Luft aussetzt und zwar in einer Weise, die den Zutritt der Luft möglichst begünstigt. Dies geschieht durch mauer- und terrassenförmiges Aufschichten der Salpetererde: des oben erwähnten Gemenges, wobei diese Mauern dem herrschenden Winde zugekehrt sind. Aus der Salpetererde werden nach jahrelanger Einwirkung der atmosphärischen Luft die salpetersauren Salze durch Wasser ausgelaugt und nun daraus Salpeter dargestellt. Sind, wie dies gewöhnlich der Fall ist, die ausgelaugten Salze ein Gemenge von salpetersaurem Kali, salpetersaurem Kalk und salpetersaurer Bittererde, so versetzt man die Lösung der Salze mit Holz-asche, wobei das kohlen-saure Kali der Holz-asche den Kalk und die Bittererde aus ihrer Verbindung mit Salpetersäure ausscheidet, indem der salpe-

tersa
über

Salp
Auch
der
pflas
erhä
drox
zur

para
Dars
von
tion
peter
bei
pulv
lich
12 F
nahe
Wirk
hend
ein
ment
streb
oder
dehn
ben.
lässt

es w
Stick
Schw
brenn
näm
lenox
schw
Schw
Amm

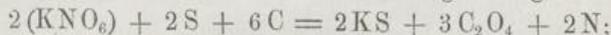
kohle
pulv

tersaure Kalk und die salpetersaure Bittererde in kohlen-saure Salze übergehen:



Aus den Laugen wird durch Abdampfen zuerst ein roher brauner Salpeter und daraus durch Umkrystallisiren der gereinigte gewonnen. Auch aus dem Bewurf alter Gebäude, aus dem sogenannten Mauerfrass der Viehställe, endlich aus eigens mit kalkhaltiger Erde versetztem Lehm-pflaster der Vieh- und Schafställe lässt sich Salpeter gewinnen. Direct erhält man das salpetersaure Kalium durch Sättigen von Kaliumhydroxyd oder kohlen-saurem Kalium mit reiner Salpetersäure und Abdampfen zur Krystallisation.

Der Salpeter findet Anwendung als Arzneimittel (*Kali nitricum depuratum*), bei der fabrikmässigen Gewinnung der Schwefelsäure, bei der Darstellung der Salpetersäure, als Oxydationsmittel und als Bestandtheil von Feuerwerkssätzen. Seine Hauptanwendung aber findet er zur Fabrikation des Schiesspulvers. Das Schiesspulver ist ein Gemenge von Salpeter, Schwefel und Kohle und zwar in Gewichtsverhältnissen, die zwar bei den verschiedenen Pulverarten (Militairpulver, Jagdpulver, Kanonenpulver, Sprengpulver etc.) einige Schwankungen zeigen, aber durchschnittlich folgende oder nahezu folgende sind: Salpeter 75 Proc., Schwefel 12 Proc. und Kohle 13 Proc. Dieses Gewichtsverhältniss entspricht sehr nahe 1 Aeq. Salpeter auf 1 Aeq. Schwefel und 3 Aeq. Kohle. Die grosse Wirkung des Pulvers beruht darauf, dass es in Berührung mit einem glühenden Körper sich sogleich entzündet und dass bei seiner Verbrennung ein sehr beträchtliches Volumen von Gasen gebildet wird, die, im Momente ihrer Entstehung stark erhitzt, mit grosser Kraft sich auszudehnen streben; geschieht die Verbrennung des Pulvers z. B. in einem Flinten- oder Kanonenlaufe, so werden durch den Druck der sich gewaltsam ausdehnenden Gase die Projectile mit grosser Kraft aus dem Rohre getrieben. Die bei dem Verpuffen des Schiesspulvers stattfindende Zersetzung lässt sich theoretisch durch nachstehende Formelgleichung ausdrücken:



es würden sonach durch die Verbrennung des Schiesspulvers 2 Aeq. Stickgas und 3 Aeq. Kohlensäuregas gebildet, während im Rückstande Schwefelkalium bliebe. Factisch aber ist in Folge unvollständiger Verbrennung der Vorgang ein viel complicirter. Das Schiesspulver giebt nämlich beim Abbrennen ein Gemenge von Stickstoff-, Kohlensäure-, Kohlenoxyd-, Wasserstoff-, Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffgas, während schwefelsaures, schwefligsaures, kohlen-saures und salpetersaures Kalium, Schwefelkalium, Schwefelcyankalium, Kohle, Schwefel und kohlen-saures Ammonium im Rückstand bleiben (Beschlag öfter gebrauchter Gewehre).

Ein Gemenge von 3 Thln. Salpeter, 2 Thln. vollkommen trockenem kohlen-sauren Kalium und 1 Thl. Schwefel bildet das sogenannte Knallpulver, welches, in einem eisernen Löffel erhitzt, zuerst schmilzt und

Schiesspulver.

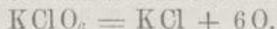
Theorie seiner Wirkung.

Knallpulver.

dann mit heftigem Knalle explodirt. Ein Gemenge von 3 Thln. Salpeter, 1 Thl. Schwefel und 1 Thl. Sägespähen (Schnellfluss) entwickelt entzündet eine so intensive Hitze, dass kleine Silber- oder Kupfermünzen darin sofort schmelzen.

Chlorsaures
Kali

Chlorsaures Kalium. Kaliumchlorat. Chlorsaures Kali: KClO_6 oder KClO_3 oder KO, ClO_5 , bildet gewöhnlich weisse, perlmutterglänzende Krystallblättchen des monoklinometrischen Systems, besitzt einen kühlenden, salpeterähnlichen Geschmack, schmilzt bei gelinder Hitze ohne Zersetzung, wird aber bei stärkerer Hitze zersetzt, indem es allmählich allen Sauerstoff abgibt und sich in Chlorkalium verwandelt:



Auf dieser Zersetzung beruht eine vortheilhafte Darstellung des Sauerstoffgases (s. dieses). Sie wird beschleunigt, wenn man dem chlorsauren Kalium Braunstein oder auch wohl Kupferoxyd zusetzt.

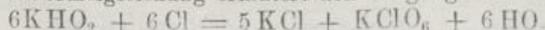
explodirt
mit brenn-
baren und
organischen
Substanzen.

Das chlorsaure Kalium ist in Wasser löslich, in warmem Wasser aber viel leichter wie in kaltem. Es ist ein noch kräftigeres Oxydationsmittel wie der Salpeter und detonirt nicht nur allein mit grosser Gewalt beim Erhitzen mit brennbaren Körpern, wie Kohle, Schwefel, organische Substanzen etc., sondern es explodiren derartige Gemenge häufig schon bei blosser Stosse oder Schlag. Es wurde diese Eigenschaft der chlorsauren Salze bereits bei der Chlorsäure (S. 213) ausführlich erörtert und durch Experimente veranschaulicht.

Feuerwerksmischungen, in welchen man statt des Salpeters chlorsaures Kalium anwendet, explodiren mit grösserer Lebhaftigkeit und bei geringerer Veranlassung. Ein Schiesspulver, zu dessen Bereitung man statt des Salpeters chlorsaures Kalium anwendet, zersprengt die Geschützrohre sehr leicht. Dagegen ist ein Gemenge von 28 Thln. gelbem Blutlaugensalz, 23 Thln. Rohrzucker und 49 Thln. chlorsaurem Kalium unter dem Namen weisses Schiesspulver als Surrogat des gewöhnlichen Schiesspulvers in neuerer Zeit empfohlen. Auch hat man als Füllmasse für Zündhütchen ein Gemenge von chlorsaurem Kalium und Schwefel oder Schwefelantimon hier und da angewendet. Das chlorsaure Kalium ist ein nur mit grosser Vorsicht zu handhabender Körper. Beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure wird das Salz zersetzt, indem Unterchlorsäure entweicht, während überchlorsaures und zweifach schwefelsaures Kalium im Rückstande bleiben. Hierbei finden ebenfalls leicht Explosionen statt, indem die Unterchlorsäure sich in wenig erhöhter Temperatur unter Explosion zersetzt.

Weisses
Schiess-
pulver.

Das chlorsaure Kalium findet sich in der Natur nicht. Man erhält es, indem man Chlorgas in heisse Auflösungen von Kaliumhydroxyd leitet. 6 Aeq. KHO_2 setzen sich dabei mit 6 Aeq. Cl in der Weise um, dass 5 Aeq. Chlorkalium und 1 Aeq. chlorsaures Kalium gebildet werden, welches letzteres Salz sich beim Erkalten der Flüssigkeit in Krystallen abscheidet. Nachstehende Formelgleichung erläutert den Vorgang:

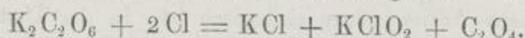


Unterchlorigsures Kalium. Unterchlorigsures Kali: KClO_2 oder $\text{KCl}\Theta$ oder KO, ClO , bis jetzt nur in Lösung bekannt, in welcher es energisch bleichende Wirkungen äussert und unter dem Namen *Eau de Javelle* in den Handel kommt.

Unterchlorigsures Kalium.

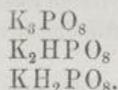
Eau de Javelle.

Wird erhalten durch Einleiten von Chlorgas in eine verdünnte kalte Lösung von kohlen-saurem Kali, wobei unter Entwicklung von Kohlensäure, Chlorkalium und unterchlorigsures Kali gebildet werden:



Kaliumsalze der Phosphorsäuren: Derselben sind mehrere. Die wichtigeren dieser Verbindungen sind die der dreibasischen Phosphorsäure, nämlich die Salze:

Phosphorsures Kalium.



Das Kaliumsalz der zweibasischen oder Pyrophosphorsäure hat die Formel K_2PO_7 und jenes der einbasischen oder Metaphosphorsäure die Formel KPO_6 (vergl. über die verschiedenen Phosphorsäuren S. 247).

Dreibasisches normales phosphorsures Kalium. Normales Kaliumphosphat. Dreibasisches phosphorsures Kali: K_3PO_8 oder $\text{K}_3\text{P}\Theta_4$ oder $3\text{KO}, \text{PO}_5$, entsteht durch Glühen von Phosphorsäure mit überschüssigem kohlen-sauren Kalium. Bildet kleine weisse Krystalle oder eine weisse Masse, welche in gelinder Glühhitze zu einem klaren Glase schmilzt, welches beim Erkalten wieder undurchsichtig wird.

Normales phosphorsures Kalium.

Das Salz KH_2PO_8 oder $\text{KH}_2\text{P}\Theta_4$ oder $2\text{HO}, \text{KO}, \text{PO}_5$, einmetallisches oder zweifach saures phosphorsures Kalium, erhält man, indem man kohlen-saures Kalium so lange mit Phosphorsäure versetzt, bis die Flüssigkeit sauer reagirt und abdampft. Bildet grosse, wohl ausgebildete Krystalle von saurem Geschmack und stark saurer Reaction. Dieses Salz ist in Wasser viel leichter löslich, wie obiges.

Saures phosphorsures Kalium.

Kaliumsalze der Meta-, Pyro- und dreibasischen Phosphorsäure (Orthophosphorsäure) finden sich im Thierorganismus als Bestandtheil des Blutes, des Fleisches und der Drüsensäfte. In den Muskeln findet sich davon mehr wie im Blute und im Blute viel mehr in den Blutzellen, wie im Blutserum.

Phosphorsures Kalium ist Bestandtheil des thierischen Organismus.

Neutrales antimonsaures Kalium. Neutrales antimonsaures Kali: KSbO_6 oder $\text{KSb}\Theta_3$ oder KO, SbO_5 , erhält man durch Schmelzen von Antimon mit Salpeter und nach Auslaugen des letzteren, als eine gummiartige, weisse, unkrystallisirbare, in kaltem Wasser wenig, in kochendem leicht lösliche Masse.

Neutrales antimonsaures Kalium.

Wird neutrales antimonsaures Kalium längere Zeit mit überschüssigem Kaliumhydroxyd (Kalihydrat) erhitzt, so geht es in metantimon-saures Kalium über, ein Salz, welches aus Natronlösungen metanti-

Metantimon-saures Kalium.

monsäures Natrium als weissen Niederschlag fällt, während gewöhnliches antimonsäures Kalium in Natronlösungen keinen Niederschlag erzeugt.

Man erhält das metantimonsäure Kali durch Behandlung des mit Kaliumhydroxyd geschmolzenen antimonsäuren Kalis mit wenig Wasser, welches das metantimonsäure Kali auflöst und beim Verdunsten in prismatischen Krystallen von der Formel K_2SbO_7 absetzt. Es ist also in diesem Salze eine Säure enthalten, welche zweibasisch ist, während die gewöhnliche Antimonsäure einbasisch ist. In der That besitzt auch die aus den metantimonsäuren Salzen abgeschiedene Säure von der gewöhnlichen etwas abweichende Eigenschaften; sie löst sich nämlich viel leichter in Salzsäure und in Ammoniak auf. Allmählich verwandelt sich aber die Metantimonsäure im freien Zustande und in ihren Salzen von selbst wieder in gewöhnliche Antimonsäure. Diese Verhältnisse bieten vieles Dunkle dar.

Das saure metantimonsäure Kali ist ein Reagens zur Erkennung des Natrons.

Behandelt man die mit Kalihydrat geschmolzene Masse von antimonsäurem Kali mit viel Wasser, so scheidet sich saures metantimonsäures Kalium: $KHSbO_7 + 6 \text{ aq.}$ als schwer lösliches körnig krystallinisches Pulver ab.

Wegen der Fällung der Natronsalze durch metantimonsäures Kali wird diese Verbindung als Reagens auf Natronsalze angewendet. Sie muss aber zu diesem Zwecke frisch bereitet sein.

Kieselsäures Kalium.

Kieselsäures Kalium. Kaliumsilicat. Kieselsäures Kali. Die Kieselsäure scheint sich mit Kali in mehreren Verhältnissen verbinden zu können, allein es gelingt nicht, irgend eine dieser Verbindungen krystallisirt zu erhalten, so dass die Formel derselben noch nicht genau festgestellt ist. Man erhält sie durch Auflösen von gallertiger Kieselsäure in Kaliumhydroxyd, oder durch Zusammenschmelzen von krystallisirter Kieselsäure (Quarz, Bergkrystall) und kohlen säurem Kalium. Das sogenannte Wasserglas, welches man durch Schmelzen von Quarzsand mit kohlen säurem Kalium erhält, eine farblose, glasartige Masse, welche beim Erwärmen mit Wasser sich löst, ist ebenfalls eine Verbindung der Kieselsäure mit dem Kalium. Die Auflösung des Wasserglases, auf Holz oder Papier gestrichen, trocknet zu einem glasartigen Firniss ein, welcher diese Gegenstände weniger leicht feuerfangend macht. Man wendet daher das Wasserglas an, um Holzwerk, Bedachungen, Tapeten, Theaterrequisiten, Coulissen u. dergl. vor Feuersgefahr zu schützen; auch hat es in neuerer Zeit eine sehr interessante Anwendung in der Stereochromie, zur Fixirung von Wandgemälden gefunden. Imprägnirt man mit Wasserglaslösung Bausteine, so werden dieselben sehr hart und der Verwitterung weniger zugänglich.

Wasserglas und seine Anwendung.

Kieselsäures Kalium ist ferner ein Bestandtheil vieler Mineralien, so des Feldspaths und mancher Glassorten, die namentlich diesem Bestandtheile ihre Schwerschmelzbarkeit verdanken, so unter Anderem des böhmischen Glases.

Haloidsalze des Kaliums.

Es werden darunter die Verbindungen des Kaliums mit Chlor, Brom, Jod und Fluor verstanden. Ihr Charakter ist im Allgemeinen der der Chlor-, Brom-, Jod- und Fluormetalle überhaupt. Sie sind alle in Wasser löslich, krystallisirbar und besitzen einen scharf salzigen Geschmack. Sie schmelzen in der Glühhitze und verflüchtigen sich in noch höherer Temperatur. Sie krystallisiren im regulären System.

Chlorkalium: KCl. Krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Chlorkalium Würfeln, schmeckt wie Kochsalz, ist in Wasser leicht löslich und verknistert beim Erwärmen.

Bildet sich bei der Verbrennung von Kalium in Chlorgas, durch Sättigen von kohlenstoffsaurem Kalium mit Chlorwasserstoff und durch längeres Erhitzen von chlorsaurem Kalium.

Es ist ein Bestandtheil des Meerwassers, der Salzsoolen, der Asche der Pflanzen und der thierischen Flüssigkeiten und Gewebe.

ist ein Bestandtheil des thierischen Organismus.

Bromkalium: KBr. Krystallisirt in farblosen, luftbeständigen Bromkalium Würfeln und ist überhaupt dem Chlorkalium in allen Stücken ähnlich. Durch Chlorgas wird daraus das Brom ausgeschieden, mit Braunstein und Schwefelsäure liefert es ebenfalls freies Brom, mit Schwefelsäure allein Bromwasserstoffsäure.

Wird direct durch Verbrennung des Kaliums in Bromdampf, welche mit Explosion vor sich geht und indirect auf ähnliche Weise wie das Chlorkalium gewonnen.

Geringe Mengen davon finden sich im Meerwasser, den Salzsoolen und einigen Mineralquellen. Namentlich die Kreuznacher Soole und die Adelheidsquelle in Oberbaiern sind ziemlich reich an Brommetallen.

Jodkalium: KJ. Das Jodkalium krystallisirt in farblosen Würfeln, Jodkalium die theils klar, theils weiss und undurchsichtig sind, schmeckt stechend salzig und ist in Wasser und Weingeist löslich. In seinem übrigen Verhalten bietet es vollkommene Analogie mit dem Chlor- und Bromkalium dar. Durch Chlor, Brom, durch Salpetersäure die salpetrige Säure enthält und durch activen Sauerstoff wird daraus das Jod abgeschieden. Aus letzterem Grunde wendet man Papierstreifen, die mit Stärkekleister bestrichen sind, in welchem Jodkalium aufgelöst ist (sogenannter Jodkaliumstärkekleister), als empfindliches Reagens auf activen Sauerstoff an. Derartige Papierstreifen, in ozonisirte Luft oder activen Sauerstoff gebracht, färben sich blau, indem das freiwerdende Jod sich mit der Stärke zu blauer Jodstärke vereinigt (Ozonometer). Uebermangansaures Kalium Ozonometer. verwandelt es in jodsaures Kalium, während gleichzeitig Kaliumhydroxyd und Mangansuperoxydhydrat gebildet werden.

Es giebt mehrere Methoden der Gewinnung des Jodkaliums. Die bei der Darstellung dieser Verbindung am häufigsten angewandte besteht darin, Jod bis zur Sättigung in Kaliumhydroxyd aufzulösen, wobei sich

Jodkalium und jodsaures Kalium bilden: $(6 \text{KHO}_2 + 6 \text{J} = 5 \text{KJ} + \text{KJO}_6 + 6 \text{HO})$. Zur Verwandlung des jodsauren Kaliums in Jodkalium wird der Lösung Holzkohle oder Kienruss zugemischt, zur Trockne verdunstet und der Rückstand gelinde gegläht. Der Rückstand mit Wasser behandelt, nimmt das Jodkalium auf, welches durch Krystallisation rein erhalten wird. Eine andere, ebenfalls häufig in Anwendung gezo-gene Methode besteht darin, Jod mit Wasser und Eisenfeile zu behan-deln, wobei sich lösliches Eisenjodür bildet und die Lösung des letzteren mit kohlen-saurem Kalium zu zersetzen, wobei kohlen-saures Eisenoxydul sich niederschlägt und Jodkalium gebildet wird, welches aus der con-centrirten Lösung krystallisirt: $(2 \text{FeJ} + \text{K}_2 \text{C}_2 \text{O}_6 = 2 \text{KJ} + \text{Fe}_2 \text{C}_2 \text{O}_6)$.

Das Jodkalium findet sich in erheblicher Menge in der Asche ge-wisser Seepflanzen (der Varecsoda), namentlich von Fucus- und Ulvaarten, ferner im Seewasser und gewissen Mineralquellen (vergl. Jod).

Jodkalium ist ein sehr geschätztes und häufig angewandtes Arznei-mittel. Auch Bromkalium findet als Arzneimittel Anwendung.

Jodkalium
ist ein sehr
wichtiges
Arznei-
mittel.
Fluor-
kalium.

Fluorkalium: KFl. Krystallisirt in farblosen, oft säulenförmig verlängerten Würfeln. Schmeckt scharf salzig und zerfließt an der Luft rasch. Mit Schwefelsäure übergossen, entwickelt es schon in der Kälte Fluorwasserstoff. Die Lösung in Wasser macht Glas matt.

Wird erhalten durch Behandlung von kohlen-saurem Kalium mit wäs-seriger Fluorwasserstoffsäure in Gefäßen von Silber oder Platin.

Kieselfluor-
kalium.

Kieselfluorkalium: KFl, SiFl₂. Weisses, fast unlösliches Pulver. Gibt beim Erhitzen mit Kalium Silicium. Wird erhalten durch Sättigen von Kalium mit Kieselfluorwasserstoffsäure.

Verbindungen des Kaliums mit Schwefel.

Kalium verbindet sich mit Schwefel in mehreren Verhältnissen. Man nimmt deren gewöhnlich 5 an, nämlich:

- KS = Einfach-Schwefelkalium.
- KS₂ = Zweifach-Schwefelkalium.
- KS₃ = Dreifach-Schwefelkalium.
- KS₄ = Vierfach-Schwefelkalium.
- KS₅ = Fünffach-Schwefelkalium.

Kalium und Schwefel zusammengeschmolzen, vereinigen sich unter starker Feuerentwickelung. Welche Verbindungen dabei gebildet werden, ist von den Mengenverhältnissen der Bestandtheile und anderen Umstän-den abhängig.

Die wichtigeren dieser Verbindungen sind Einfach- und Fünffach-Schwefelkalium.

Kaliumsulfuret. Kaliummonosulfuret. Einfach-Schwefelkalium: KS oder K_2S . Farblose krystallinische Masse, wenn es durch Abdampfen aus Lösungen gewonnen wird, geschmolzen dagegen dunkelroth und krystallinisch, in Wasser leicht und unter Erwärmung löslich, an der Luft zerfliesslich. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu schwefelsaurem Kali. In sehr fein zertheiltem Zustande, durch Glühen eines Gemenges von 2 Thln. schwefelsaurem Kali und 1 Thl. Kohle erhalten, stellt es einen Pyrophor, d. h. eine Masse dar, welche sich von selbst entzündet, wenn sie an die Luft kommt. Das Einfach-Schwefelkalium entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoff ohne Abscheidung von Schwefel:

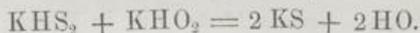


Es reagirt stark alkalisch und ist die stärkste Sulfobase.

Man erhält Einfach-Schwefelkalium durch Glühen von schwefelsaurem Kalium mit Kohle:



Als dem Kaliumhydroxyd proportionales Kaliumhydrosulfid erhält man es, indem man eine Lösung von Kaliumhydroxyd vollkommen mit Schwefelwasserstoffgas sättigt: $\text{KHO}_2 + 2\text{HS} = 2\text{HO} + \text{KHS}_2$. Aus der concentrirten Lösung schießt es in gelbbraunen Krystallen an. Ist ebenso ätzend und alkalisch wie Aetzkali und sehr zerfliesslich. Auch beim Erhitzen von Kalium in Schwefelwasserstoffgas bildet sich unter Feuererscheinung diese stärkste aller Sulfobasen. Theilt man eine Lösung von Aetzkali in zwei gleiche Hälften, sättigt die eine mit Schwefelwasserstoffgas und mischt die andere hinzu, so erhält man eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium nach der Formelgleichung:



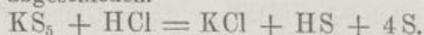
Kaliumpentasulfuret. Fünffach-Schwefelkalium: KS_5 oder K_2S_5 . Dunkelgelbbraune, leberfarbene, nach Schwefelwasserstoff riechende, an der Luft zerfliessliche und in Wasser mit gelber Farbe lösliche Masse, mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelnd, unter gleichzeitiger Fällung von weissem pulverförmigen Schwefel (Schwefelmilch). Von alkalisch bitterem Geschmack und alkalischer Reaction.

Man erhält das Fünffach-Schwefelkalium durch Erhitzen von Einfach-Schwefelkalium mit überschüssigem Schwefel. Schmilzt man gleiche Theile kohlen-saures Kalium und Schwefel bei gelinder Glühhitze zusammen, so bildet sich unter Entweichen von Kohlensäure eine braune spröde Masse, die Schwefelleber der älteren Pharmacopöen. Sie besteht aus einem Gemenge von $\frac{1}{4}$ schwefelsaurem Kalium und $\frac{3}{4}$ Fünffach-Schwefelkalium. Erhitzt man bei dieser Operation nicht bis zur Rothgluth, so entsteht Fünffach-Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kalium:

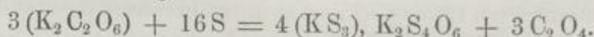


Setzt man zu dem Gemenge von kohlen-saurem Kali und Schwefel noch Kohle, so entsteht in der Rothglühhitze nur Fünffach-Schwefelkalium. Auf nassem Wege erhält man das Fünffach-Schwefelkalium durch Kochen von Schwefel mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd. Die Auflösung enthält Fünffach-Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali. Werden die Auflösungen des Fünffach-Schwefelkaliums der Luft ausgesetzt, so absorbiren sie rasch Sauerstoffgas und das Schwefelkalium verwandelt sich zuerst in unterschwefligsaures, dann in schwefelsaures Kalium, gleichzeitig setzt sich Schwefel ab.

Das Fünffach-Schwefelkalium wird als Schwefelleber: *Hepar Sulfuris kalium*, in der Medicin zu Schwefelbädern angewendet; ausserdem dient es zur Bereitung der Schwefelmilch. Durch Salzsäure wird nämlich daraus Schwefel abgeschieden.



So wie die Schwefelleber übrigens nach den neueren Pharmacopoen dargestellt wird, ist sie ein Gemenge von 2 Aeq. Dreifach-Schwefelkalium und 1 Aeq. unterschwefligsaurem Kalium: $2\text{KS}_3, \text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$, und wird durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. kohlen-saurem Kali und $1\frac{1}{2}$ Thln. Schwefel dargestellt:



Selen- und
Phosphor-
kalium.

Selenkalium, KSe oder K_2Se , ist eine stahlgraue bis braunschwarze Masse, die sich dem Schwefelkalium ähnlich verhält. Die Verbindungsverhältnisse sind jedoch nicht genau untersucht. Die rothe Lösung setzt an der Luft alles Selen als röthlich schwarzes Pulver ab. Mit Säuren entwickelt es Selenwasserstoff.

Phosphorkalium. Braune Masse, die in Wasser Phosphorwasserstoff entwickelt. Wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Kalium und Phosphor bei Ausschluss der Luft, wobei die Vereinigung unter Feuererscheinung stattfindet.

Kalium-
amid.

Kaliumamid, NH_2K . Kalium zersetzt in der Wärme Ammoniak, es entweicht 1 Aeq. H und es bleibt Kaliumamid als eine heiss, grünblaue Flüssigkeit zurück, die in der Kälte zu einer fleischrothen Masse erstarrt.

Legirungen des Kaliums.

Legirun-
gen des
Kaliums.

Das Kalium legirt sich mit beinahe allen Metallen. Diese Legirungen werden theils auf galvanischem Wege erhalten, theils direct durch Zusammenbringen der betreffenden Metalle oder ihrer Oxyde mit Kalium, theils endlich durch Reduction der Oxyde mittelst Kohle bei Gegenwart des Kaliums. Im Allgemeinen entwickeln sie aus dem Wasser Wasserstoffgas unter Oxydation des Kaliums und Zurücklassung des anderen Metalls.

Rubidium.

Symb. Rb. Aequivalentgewicht = 85,36. Atomgewicht = 85,36.
 Specificisches Gewicht 1,52.

Silberglänzendes Metall mit einem Stich ins Gelbe. Läuft an der Luft augenblicklich an und verbrennt erhitzt sofort mit röthlichem Lichte; mit Quecksilber bildet es ein Amalgam von silberweisser Farbe und krystallinischem Gefüge, welches sich rasch an der Luft zersetzt, Wasser schon in der Kälte zerlegt und mit Wasser und Kaliumamalgam zu einer Kette verbunden sich gegen letzteres elektropositiv verhält. Bei -10°C . ist das Rubidium noch weich wie Wachs, es schmilzt bei $38,5^{\circ}\text{C}$. und verwandelt sich noch unter der Glühhitze in einen blauen Dampf. Auf Wasser geworfen, verbrennt es ähnlich wie Kalium, mit dem es überhaupt in seinen Eigenschaften die grösste Uebereinstimmung zeigt.

Eigenschaften.

Vorkommen. Das Rubidium als solches findet sich in der Natur nicht.

Vorkommen.

Darstellung. Analog der des Kaliums. Leitet man durch geschmolzenes Chlorrubidium einen galvanischen Strom, der von einer Graphitstange als positiver Elektrode zu einem Eisendraht als negativem Pole geht, so steigt das Rubidium an die Oberfläche, verbrennt aber sofort.

Darstellung.

Geschichtliches. Das Rubidium wurde von Bunsen und Kirchhoff, während ihrer spectralanalytischen Untersuchungen 1861 entdeckt und später von Bunsen in seinen chemischen Beziehungen näher untersucht.

Geschichtliches.

Verbindungen des Rubidiums.

Rubidium und Sauerstoff.

Von den Sauerstoffverbindungen des Rubidiums ist vorläufig nur das Rubidiumhydroxyd oder Rubidiumoxydhydrat dargestellt.

Rubidiumhydroxyd. Rubidiumoxydhydrat.

| | |
|--|-------------------------------|
| RbHO_2 oder RbO, HO | RbHO |
| Aequivalentgewichtsformel. | Atomistische Molekularformel. |
| Aequivalentgewicht = 102,36. | Molekulargewicht = 102,36. |

Grauweiße poröse Masse, schon unter der Glühhitze schmelzend, ohne Verlust ihres Krystallwassers. In hohen Hitzegraden sich verflüchtigend. Löst sich in Wasser unter starker Erhitzung, wirkt kaustisch, zerfließt

Eigenschaften.

an der Luft und verhält sich überhaupt dem Kalihydrat vollkommen ähnlich. Zieht aus der Luft Kohlensäure an und verwandelt sich in einfach-, dann zweifach-kohlensaures Rubidium.

Darstellung. Wurde aus dem schwefelsauren Rubidium durch Fällung mit Barytwasser und Abdampfen des Filtrats erhalten.

Verbindungen des Rubidiums mit Säuren.

Rubidiumsälze.

*Rubidium-
salze.*

Die Rubidiumsälze sind den Kaliumsälzen zum Verwechseln ähnlich und können weder durch das Löthrohr noch durch Reagentien von denselben unterschieden werden. Durch Weinsäure und durch Platinchlorid werden ihre Lösungen genau so gefällt, doch ist das Rubidiumplatinchlorid weit weniger löslich als das Kalium-Platinchlorid (Weg zur Trennung des Rubidiums vom Kalium). Ganz besonders charakteristisch für die Rubidiumsälze ist ihr Flammenspectrum, welches zur Entdeckung des Rubidiums führte. Es zeigt neben hellorange-grünen und rothen Linien zwei dunkelrothe, welche noch jenseits der Fraunhofer'schen Linie A des Sonnenspectrums fallen, die eine bei 12 und die andere bei 14 der Scala und zwei indigoblaue Linien von grosser Farbenintensität, die eine bei 140 und die andere bei 142 der Scala. Die Rubidiumsälze kommen wie es scheint in der Natur sehr verbreitet, aber nur in geringer Menge vor. Bisher hat man sie in einigen Mineralien, im Lepidolith, dem Lithiumglimmer von Zinnwald, in den Mutterlaugen mehrerer Soolquellen, in den Rückständen der Salpeteraffinerien, aber auch in gewissen Sorten von Pottasche, in der Holzasche, in der Asche des Havanna- und Kentucky-Tabacks, sowie in der Thee- und Kaffeeasche aufgefunden.

Von den Salzen des Rubidiums sind folgende dargestellt:

Neutrales kohlensaures Rubidium: $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_6 + 2 \text{ aq.}$ oder $\text{Rb}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ oder $2 \text{ RbO, C}_2\text{O}_4 + 2 \text{ aq.}$ Undeutlich ausgebildete, in Alkohol unlösliche, stark alkalisch-reagirende Krystalle, die beim Erhitzen im Krystallwasser schmelzen und wasserfreies Salz als sandiges Pulver zurücklassen. An der Luft zerfließt es und verwandelt sich in

Saures kohlensaures Rubidium: $\text{HRbC}_2\text{O}_6 + 2 \text{ aq.}$ oder $\text{HRbCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{RbO, HO, C}_2\text{O}_4 + 2 \text{ aq.}$ Glasglänzende luftbeständige Krystalle von schwach alkalischer Reaction und kühlendem Geschmack, beim Erhitzen in das neutrale Salz übergehend.

Salpetersaures Rubidium: RbNO_6 oder RbN_3O_6 oder RbO, NO_5 . Krystallisirt in Formen des hexagonalen Systems, sich sonst wie Salpeter verhaltend, etwas leichter löslich in Wasser als dieser.

Schwefelsaures Rubidium: $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder $\text{Rb}_2\text{S}\Theta_4$ oder 2RbO , S_2O_6 . Grosse harte glasglänzende Krystalle des rhombischen Systems, dem schwefelsauren Kali isomorph. Viel löslicher in Wasser als schwefelsaures Kali. Mit schwefelsaurer Thonerde bildet es einen Alaun, mit schwefelsaurem Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Magnesia etc. den entsprechenden Kaliverbindungen isomorphe Doppelsalze. — Das saure schwefelsaure Rubidium, HRbS_2O_8 oder $\text{HRbS}\Theta_4$ oder $\text{HO},\text{RbO},\text{S}_2\text{O}_6$, verhält sich dem sauren Kalisalz vollkommen analog. Es geht durch Erhitzen in das neutrale Salz über.

Chlorsaures Rubidium: RbClO_6 oder $\text{RbCl}\Theta_3$ oder RbO,ClO_5 . Luftbeständige unangenehm salzig-kühlend schmeckende Krystalle.

Ueberchlorsaures Rubidium: RbClO_8 oder $\text{RbCl}\Theta_4$ oder RbO , ClO_7 . In Wasser schwierig lösliches Krystallpulver, in schwacher Rothgluth sich in Sauerstoff und Chlorrubidium zersetzend.

Borsaures Rubidium: $\text{Rb}_2\text{Bo}_4\text{O}_{14} + 12\text{ aq.}$ oder $\text{Rb}_2\text{Bo}_4\Theta_7 + 6\text{H}_2\Theta$ oder $\text{RbO},2\text{BO}_3 + 6\text{ aq.}$ Kleine glänzende rhombische Krystalle, luftbeständig, in heissem Wasser löslicher als in kaltem.

Von den Verbindungen des Rubidiums mit Salzbildnern ist Chlorrubidium: RbCl , am genauesten studirt. Krystallisirt schwierig in Würfeln, leicht schmelzbar und in hohen Hitzegraden flüchtig, leichter löslich in Wasser als Chlorkalium.

Chlorrubidium-Platinchlorid, $\text{RbCl},\text{PtCl}_2$, erhält man durch Fällung der Chlorrubidiumlösung mit Platinchlorid; es ist dem Kaliumplatinchlorid völlig ähnlich, aber in Wasser viel schwerer löslich als letzteres. 100 Thle. Wasser von $+10^\circ\text{C.}$ lösen 0,74 Thle. Kaliumplatinchlorid, aber nur 0,184 Thle. Chlorplatinrubidium. Dieses Salz und seine geringere Löslichkeit ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der Rubidiumverbindungen überhaupt. Man fällt nämlich die Lösung der Alkalien mit Platinchlorid und kocht die Niederschläge wiederholt mit Wasser aus, um das Kaliumsalz zu entfernen. Der ausgekochte Niederschlag wird dann durch Wasserstoff reducirt und aus dem Rückstande das Chlorrubidium durch kochendes Wasser ausgezogen.

C a e s i u m .

Symb. Cs. Aequivalentgewicht = 133. Atomgewicht = 133. Specif. Gewicht nicht bestimmt.

Die Eigenschaften des Caesiummetalls kennt man noch wenig. Das aus Chlorcaesiumlösung durch den Strom, bei Gegenwart von Quecksilber erhaltene Caesiumamalgam oxydirt sich an der Luft viel rascher als das Rubidiumamalgam, zersetzt das Wasser sehr leicht und verhält sich gegen Kalium- und Rubidiumamalgam elektropositiv; es ist daher das Caesium das elektropositivste aller bis jetzt bekannten Elemente.

Eigen-
schaften

Vorkommen.

Vorkommen. Das Caesium findet sich als solches nicht in der Natur; seine Verbindungen scheinen ein steter Begleiter der Rubidiumverbindungen zu sein.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Caesium wurde im Jahre 1860 von Bunsen und Kirchhoff im Laufe ihrer spectral-analytischen Untersuchungen entdeckt.

Verbindungen des Caesiums.

Caesium und Sauerstoff.

Caesiumhydroxyd, CsHO_2 , CsO , HO oder $\text{CsH}\Theta$, wird wie das Rubidiumhydrat erhalten. Undeutlich krystallisirte zerfliessliche, höchst kaustische Masse, welche Platin und Glas angreift. Verhält sich im Uebrigen dem Rubidiumhydrat völlig analog, ist namentlich auch in Alkohol leicht löslich.

Verbindungen des Caesiums mit Säuren.

Caesiumsalze.

Caesiumsalze.

Die Caesiumoxydsalze können weder durch das Löthrohr, noch durch Reagentien von den Kali- und Rubidiumoxydsalzen unterschieden werden. Charakteristisch für sie ist ihr Flammenspectrum, welches zwei sehr intensiv scharf begrenzte blaue Linien zeigt. Dieselben liegen zwischen den Fraunhofer'schen Linien F und G des Sonnenspectrums und zwar die erste bei 109, die zweite bei 112 der Scala (vergl. die Spectraltafel). Die Caesiumsalze scheinen constante Begleiter der Rubidiumsalze zu sein, jedoch nur in sehr spärlichen Mengen. Am reichlichsten wurden sie bis nun im Mineralwasser von Bourbonnes les Bains und im Dürkheimer Soolwasser aufgefunden.

Von den Salzen des Caesiumoxyds sind folgende dargestellt:

Neutrales kohlen-saures Caesium, $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_6$ oder $\text{Cs}_2\text{C}\Theta_3$ oder 2CsO , C_2O_4 , wird wie das Rubidiumsalz erhalten. Die syrupdicke Lösung des Salzes schießt in undeutlichen wasserhaltigen, leicht zerfliesslichen Krystallen an, die beim Erhitzen das wasserfreie Salz als eine sandige weisse Masse hinterlassen, welche an der Luft allmählich zerfliesst und in saures kohlen-saures Salz übergeht. Das kohlen-saure Caesium ist in absolutem Alkohol löslich, während das kohlen-saure Rubidium darin unlöslich ist (Weg zur Trennung beider).

Saures kohlen-saures Caesium, $\text{CsHC}_2\text{O}_6 + 2\text{aq.}$ oder $\text{CsHC}\Theta_3 + \text{H}_2\Theta$ oder HO , CsO , $\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{aq.}$, grosse gestreifte luftbeständige prismatische Krystalle, durch Erhitzen in das neutrale Salz übergehend.

Salpetersaures Caesium, CsNO_6 oder $\text{CsN}\Theta_3$ oder CsO , NO_5 , hexagonale Krystalle, sich sonst dem Salpeter ähnlich verhaltend. Beim

Erhitzen schmilzt das Salz, geht in salpetrigsaures und dann unter Aufnahme von Wasser in Caesiumoxydhydrat über.

Schwefelsaures Caesium, $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder Cs_2SO_4 oder 2CsO , S_2O_6 , bündelförmig gruppirte Krystalle, leichter löslich in Wasser als das Kalisalz, verhält sich im Uebrigen dem Rubidiumsals gleich. Das saure schwefelsaure Caesium, CsHS_2O_8 oder CsHSO_4 oder $\text{HO}, \text{CsO}, \text{S}_2\text{O}_6$, bildet Prismen des rhombischen Systems, schmeckt und reagirt stark sauer, und verwandelt sich beim Erhitzen in neutrales Salz.

Von den Verbindungen des Caesiums mit Salzbildnern ist das

Chlorcaesium, CsCl , dargestellt. Krystallisirt in Würfeln, schmilzt bei beginnender Rothgluth und wird bei längerem Glühen an der Luft etwas basisch. Mit Platinchlorid vereinigt sich das Chlorcaesium zu

Caesium-Platinchlorid, $\text{CsCl}, \text{PtCl}_2$, ein hellgelbes sandiges, aus mikroskopischen Octaedern bestehendes Pulver. Ist von den Platindoppelchlorüren des Kaliums, Rubidiums und Caesiums das schwerlöslichste. 100 Thle. Wasser von $+10^\circ\text{C}$. lösen 0,05 Chlorplatincaesium auf. Aus dem Gemenge von Chlorplatincaesium und Chlorplatinrubidium entfernt man das Rubidium, indem man die Platindoppelsalze in kohlen-saure Salze verwandelt und diese mit absolutem Alkohol behandelt, welcher das kohlen-saure Caesium auflöst, das kohlen-saure Rubidium ungelöst lässt.

N a t r i u m.

Symb. Na. Aequivalentgewicht = 23. Atomgewicht = 23. Specif. Gewicht 0,972.

Die Eigenschaften des Natriums zeigen mit denen des Kaliums sehr grosse Uebereinstimmung. Wie dieses, ist es ein silberglänzendes, bei gewöhnlicher Temperatur wachsweches Metall, welches an der Luft, indem es sich oxydirt, alsogleich anläuft und das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grosser Heftigkeit zersetzt. Seine von denen des Kaliums abweichenden Eigenschaften sind folgende: es schmilzt erst bei $95,6^\circ\text{C}$., hat ein höheres specifisches Gewicht und entzündet sich auf Wasser geworfen nicht. Es fährt dabei auf dem Wasser herum, indem es mit Heftigkeit Wasserstoff entwickelt und löst sich endlich als Natriumhydroxyd auf, welches dem Wasser stark alkalische Reaction ertheilt. Man kann übrigens die Entzündung des Natriums bewirken, wenn man auf die Oberfläche des Wassers einen Bogen ungeleimtes Papier bringt und auf diesen das Natrium legt. Es verbrennt dann das Natrium mit intensiv gelber Flamme. Auch hier aber ist es, wie beim Kalium, vorzüglich der Wasserstoff, welcher brennt und dessen Flamme durch das in Folge der dabei erzeugten Hitze verdampfende und mit verbrennende Natrium gelb gefärbt erscheint.

An der Luft erhitzt, verbrennt das Natrium mit gelber Flamme zu Natriumoxyd, bei Luftabschluss bis zur Rothgluth erhitzt, verwandelt es sich in Dampf und lässt sich destilliren.

Sein übriges Verhalten stimmt mit dem des Kaliums vollständig überein. Wie dieses muss es unter Steinöl aufbewahrt werden.

Vorkommen.

Vorkommen. Auch das Natrium findet sich als solches nicht in der Natur. Seine Verbindungen sind aber zum Theil sehr verbreitet.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Natrium nach ähnlichen Methoden wie das Kalium. Die gewöhnlichste Methode besteht darin, ein Gemenge von kohlsaurem Natrium und Kohle in dem zur Darstellung des Kaliums dienenden Apparate bis zur Rothgluth zu erhitzen. Das reducirte Natrium destillirt dabei über und sammelt sich in erstarrenden kugeligen Tropfen unter dem Steinöl der Vorlage an.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Duhamel wies 1736 nach, dass Kali und Natron (Natriumoxyd) verschiedene Körper seien. H. Davy stellte 1807 das Metall dar.

Verbindungen des Natriums.

Natrium und Sauerstoff.

Wir kennen zwei Oxyde des Natriums:

| | Natrium | Sauerstoff |
|---|---------|------------|
| $\text{Na O} = \text{Natriumoxyd} \dots\dots\dots$ | 23 | 8 |
| $\text{Na O}_2 = \text{Natriumsuperoxyd} \dots\dots\dots$ | 23 | 16 |

Natriumoxyd.
Natron.

Natriumoxyd.

Syn. Natron.

| Na O | $\text{Na}_2 \text{O}$ |
|----------------------------|-------------------------------|
| Aequivalentgewichtsformel. | Atomistische Molekularformel. |
| Aequivalentgewicht = 31. | Molekulargewicht = 62. |

Eigenschaften und Darstellung des Natrons stimmen mit denen des Kalis überein.

Natriumhydroxyd.

Syn. Natriumoxydhydrat. Natronhydrat. Aetznatron. Natron-Aetzstein.

| NaHO_2 oder Na O, HO | NH O |
|--|-------------------------------|
| Aequivalentgewichtsformel. | Atomistische Molekularformel. |
| Aequivalentgewicht = 40. | Molekulargewicht = 40. |

Natronhydrat.

Die Eigenschaften des Natriumhydroxyds stimmen mit denen des Kaliumhydroxyds überein. Es ist nicht so zerfliesslich wie Kaliumhydroxyd und verwandelt sich allmählich an der Luft in kohlsaures Na-

trium, ein ebenfalls nicht zerfliessliches Salz. Die wässrige Lösung des Natriumhydroxyds führt den Namen Natronlauge, oder *Liquor Natri caustici*. Natron-
lauge.

Vorkommen. Weder Natriumoxyd noch Natriumhydroxyd finden sich als solche in der Natur. Vorkom-
men.

Darstellung. Die kaustische Natronlauge erhält man, indem man eine Auflösung von kohlen-saurem Natrium unter öfterem Umschütteln längere Zeit mit Kalkhydrat (gelöschtem Kalk) in Berührung lässt. Darstellung.



Das geschmolzene, oder überhaupt feste Aetznatron erhält man daraus durch Abdampfen und Schmelzen. Das Natriumhydroxyd findet dieselbe Anwendung wie das Kalihydrat.

Verbindungen des Natriums mit Säuren.

Natriumsalze.

Syn. Natronsalze.

Die Natronsalze verhalten sich im Allgemeinen den Kalisalzen ähnlich. Sie sind meist in Wasser löslich, in schwacher Glühhitze nicht flüchtig, ungefärbt, wenn die Säure ungefärbt ist und krystallisirbar. Der Weingeist- und Löthrohrflamme ertheilen sie eine charakteristische, intensiv gelbe Färbung, und auch ihr Flammenspectrum zeigt eine intensiv gelbe Linie, welche mit der Fraunhofer'schen Linie *D* des Sonnenspectrums und dem Theilstrich 50 der Scala zusammenfällt. Mehrere von ihnen finden sich im Pflanzen- und Thierreich und bleiben nach Verkohlung der organischen Substanz in der Asche zurück. Während die Aschen der Landpflanzen reich an Kalisalzen sind, wiegen in der Asche der See- und Strandpflanzen in der Regel die Natronsalze bedeutend vor. Im Thierreiche ist das Natron im Allgemeinen ebenfalls in reichlicherer Menge vorhanden. Im Blute selbst findet ein Gegensatz zwischen Kali- und Natronsalzen in der Art statt, dass in den Blutzellen die Kalisalze, im Blutserum die Natronsalze vorwiegen. Natron-
salze.

Die wichtigeren Natriumsalze sind folgende:

Kohlensaures Natrium. Kohlensaures Natron.

Die Kohlensäure bildet mit Natron drei Salze: das neutrale, das saure oder doppelt-kohlensaure Natron und das anderthalb-kohlensaure Natron. Kohlen-
saures
Natron.

Neutrales kohlensaures Natrium. Neutrales Natriumcarbonat. Neutrales kohlensaures Natron. Soda: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6 + 20\text{aq.}$

Soda. oder $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ oder $2\text{NaO}, \text{C}_2\text{O}_4 + 20\text{aq}$. Dieses durch seine zahlreichen Anwendungen sehr wichtige und in der Technik und den Gewerben unter dem Namen Soda bekannte Salz bildet grosse farblose monoklinometrische Krystalle, welche 62,9 Procent Krystallwasser enthalten. An der Luft verwittern die Krystalle sehr schnell, indem sie dabei undurchsichtig werden und zu einem weissen Pulver zerfallen. Wie überhaupt, ist auch hier das Verwittern darin begründet, dass das Krystallwasser allmählich entweicht. Erwärmt, schmilzt das Salz anfänglich in seinem Krystallwasser und wird dann zu wasserfreiem kohlen-sauren Natrium, indem alles Wasser dampfförmig fortgeht. In Wasser ist es leicht löslich; bei einer Temperatur von 36°C . tritt das Maximum von Löslichkeit ein. Lässt man es aus warmer Lösung krystallisiren, so krystallisirt es mit 18 Proc. Krystallwasser. Bis zur Rothgluth erhitzt, schmilzt es zu einer klaren, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Es schmeckt und reagirt alkalisch.

Vorkommen.

Vorkommen. Das kohlen-saure Natrium findet sich an einigen Orten der Erde, so namentlich in Ungarn und Armenien im Wasser gewisser kleiner Seen, der sogenannten Natronseen, welche beim Verdunsten während der heissen Jahreszeit Salzmassen absetzen, die neben schwefel-saurem Natrium und Chlornatrium viel kohlen-saures Natrium enthalten. In anderen Gegenden wittert es in grossen Mengen aus der Erde aus und ist auch aus Mauern auswitternd beobachtet. Das neutrale kohlen-saure Natrium ist ferner ein vorwiegender Bestandtheil der Asche gewisser Strandpflanzen, insbesondere von Salsola- und Salicornia-Arten. Die nach Verbrennung dieser Pflanzen zurückbleibende graue steinartige Asche kommt unter dem Namen rohe Soda in den Handel. Die beste Sorte davon war früher die Barilla-Soda, welche 25 bis 30 Proc. kohlen-saures Natron enthält. Der sogenannte Kelp und die Varec-Soda, die Asche von Seetangen ist viel ärmer daran.

Rohe Soda.

Aus diesen Sodaarten wurde früher das reine Salz gewonnen.

Darstellung.

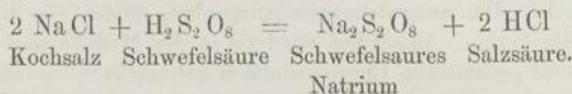
Darstellung. Gegenwärtig gewinnt man beinahe alle Soda durch ein Verfahren, welches eben so sinnreich als ökonomisch ist und die natürliche Soda entbehrlich macht. Dieses zur Zeit der Continentsperre, die den Preis der natürlichen Sodasorten ausserordentlich in die Höhe trieb, von Leblanc entdeckte Verfahren ist in seinen Grundzügen folgendes:

Leblanc's
Verfahren.

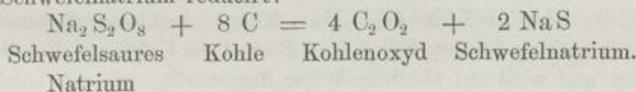
Man verwandelt Kochsalz: Chlornatrium, durch Behandlung mit Schwefelsäure in schwefelsaures Natrium und Chlorwasserstoff und setzt das so gewonnene schwefelsaure Natrium in eigens construirten Flammöfen, den Sodaöfen, durch ein Gemenge von kohlen-saurem Calcium und Kohle in kohlen-saures Natrium und eine Doppelverbindung von Schwefelcalcium und Kalk (Calciumoxyd) um.

Der Process der Sodabereitung zerfällt in drei Perioden, von welchen die beiden letzteren in der Ausführung zusammenfallen.

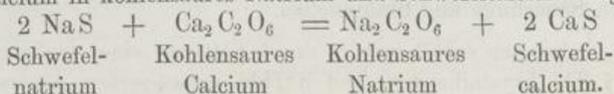
- I. In der ersten Periode wird Kochsalz in schwefelsaures Natron verwandelt:



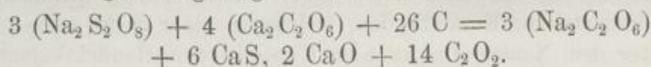
- II. In der zweiten Periode wird das schwefelsaure Natrium durch Kohle zu Schwefelnatrium reducirt:



- III. In der dritten Periode wird das Schwefelnatrium durch kohlen-saures Calcium in kohlen-saures Natrium und Schwefelcalcium umgesetzt:



In der Ausführung selbst fallen die zweite und dritte Periode zusammen, indem das schwefelsaure Natrium in einer Operation mit Kohle und kohlen-saurem Calcium gleichzeitig behandelt wird. Dabei verbindet sich ferner das Schwefelcalcium, welches gebildet wird, mit einem Theil des Kalks zu einer unlöslichen Doppelverbindung: $3 \text{CaS}, \text{CaO}$, so dass durch obige Formelgleichungen die Theorie des Verfahrens wohl richtig erläutert ist, in der Praxis aber der Vorgang etwas complicirter erscheint. Die Zersetzung geht thatsächlich in einer Weise vor sich, die durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt wird:



Die durch diese Operationen gebildete, steinharte geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgelaugt, welches das kohlen-saure Natrium löst, während die Doppelverbindung von Schwefelcalcium und Kalk ungelöst bleibt. Durch Abdampfen der Laugen wird die Soda krystallisirt erhalten.

Die Sodafabrikation ist einer der wichtigsten Zweige der chemischen Industrie, und liefert ein prägnantes Beispiel des Ineinandergreifens der chemisch-technischen Operationen. Bei der Sodaproduction gewinnt man Salzsäure als Nebenproduct. Diese lässt man aber nicht verloren gehen, sondern verwerthet sie entweder als solche, oder benutzt sie zur Chlor-entwicklung mit Braunstein, indem man nebenbei Chlorkalk fabricirt. Da zur Umwandlung des Kochsalzes in schwefelsaures Natron Schwefel-säure erforderlich ist, so fabriciren die Sodafabrikanten diese Säure, statt

Die Soda-fabrikation bietet ein prägnantes Beispiel des Ineinandergreifens chemisch-technischer Operationen dar.

sie von Aussen zu beziehen, häufig selbst, so dass also bei einem derartigen Betriebe Salzsäure, Chlorkalk, Soda, schwefelsaures Natron und Schwefelsäure erzeugt und verwerthet werden.

Im Allgemeinen sind die Anwendungen der Soda dieselben, wie die der Pottasche. Die ausgedehnteste Anwendung findet sie in der Seifen- und Glasfabrikation. Ausserdem wird sie in der Medicin und in der analytischen und praktischen Chemie vielfach gebraucht.

Saures
kohlen-
saures
Natron.

Saures kohlen-saures Natrium. Saures Natriumcarbonat. Saures kohlen-saures Natron. Natronbicarbonat: NaHC_2O_6 oder NaHCO_3 oder $\text{HO, NaO, C}_2\text{O}_4$. Kleine, farblose, durchsichtige, in Wasser schwierig lösliche Krystalle. Besitzt im Uebrigen dieselben Eigenschaften und wird auf ähnliche Weise dargestellt, wie das entsprechende Kalisalz.

Es ist ein Bestandtheil sehr vieler Mineralwässer, namentlich der sogenannten Säuerlinge und Stahlquellen.

Am einfachsten erhält man es durch Sättigen eines innigen Gemenges von 1 Thl. krystallisirtem und 3 Thln. entwässertem neutralen kohlen-sauren Natrium mit Kohlensäuregas. Man benutzt dazu bei der fabrikmässigen Darstellung die aus gährenden Flüssigkeiten (Bier, Wein) sich entwickelnde, oder auch die an manchen Orten dem Erdboden entströmende Kohlensäure. Es wird vorzugsweise in der Medicin angewandt und ist ein Bestandtheil der sogenannten Brausepulver.

Brause-
pulver.

Anderthalb-
kohlen-
saures
Natron.

Anderthalb-kohlen-saures Natrium. Anderthalb-kohlen-saures Natron. Natriumsesquicarbonat: $2(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6), \text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{ aq.}$ oder $2(2\text{NaO, C}_2\text{O}_6). 2 \text{ HO, C}_2\text{O}_4 + 6 \text{ aq.}$ Dieses Salz stellt grosse, an der Luft nicht verwitternde, gewöhnlich sehr harte monoklinometrische Krystalle dar, welche in einer Soda enthalten sind, die unter dem Namen Trona oder Urao in den Handel kommt. Dieselbe stammt aus den Natronseen Aegyptens und Mexicos.

Schwefel-
saures
Natron.

Neutrales schwefelsaures Natrium. Neutrales Natriumsulfat. Neutrales schwefelsaures Natron. Glaubersatz: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 20 \text{ aq.}$ oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 10 \text{ H}_2\text{O}$ oder $2 \text{ NaO, S}_2\text{O}_6 + 20 \text{ aq.}$ Findet sich im Handel in grossen, durchsichtigen, klaren, monoklinometrischen Krystallen, die 55,76 Proc. Krystallwasser enthalten. Beim Liegen an der Luft verwittern die Krystalle und zerfallen zu einem weissen Pulver, indem sie ihr Krystallwasser verlieren. Beim Erhitzen schmelzen sie sehr leicht in ihrem Krystallwasser und verlieren bei fortgesetztem Erhitzen letzteres gänzlich; es bleibt wasserfreies Salz zurück. Das schwefelsaure Natrium besitzt einen kühlenden, bitterlich-salzigen Geschmack und wirkt abführend. Es wird daher als Arzneimittel gebraucht. In Wasser ist es leicht löslich. Das Maximum seiner

Löslichkeit liegt bei 33° C.; von diesem Punkte an nimmt mit steigender Temperatur die Löslichkeit wieder ab. Krystallisirt das Salz aus seiner Lösung bei einer unter 20° C. liegenden Temperatur, so krystallisirt es mit 20 Aeq. Krystallwasser. Krystallisirt es aber bei höheren Temperaturen, so scheidet es sich wasserfrei ab. Wird eine bei 33° C. gesättigte Lösung bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich ebenfalls wasserfreies Salz als feines Krystallpulver ab.

Wasserfreies schwefelsaures Natrium mit schwefelsaurem Kalium zu gleichen Aequivalenten zusammengeschmolzen, giebt eine glasige amorphe Masse, die, in siedendheissem Wasser gelöst, beim Erkalten unter lebhafter Lichtentwicklung ein krystallisiertes Doppelsalz absetzt.

Das schwefelsaure Natrium ist ein Bestandtheil vieler Mineralwässer und Salzsoolen, so wie sich auch geringe Mengen desselben in Meerwasser und mehreren thierischen Flüssigkeiten, namentlich im Blute finden. Ganze Gebirgsmassen bildend, findet es sich mit Gyps, Kochsalz und schwefelsaurer Bittererde in Spanien im Ebrothale, bei Madrid und an anderen Orten. Man erhält es direct durch Sättigung von Natronhydrat oder kohlsaurem Natrium mit Schwefelsäure. Es wird aber im Grossen fabrikmässig bei der Sodafabrikation durch Zersetzung von Kochsalz mit Schwefelsäure:



und bei mehreren anderen chemisch-technischen Processen als Nebenproduct gewonnen. Aus der Mutterlauge der Salzsoolen erhält man es nach dem Auskrystallisiren des grössten Theils des Kochsalzes, indem man dieselbe stark erkaltet, wobei das schwefelsaure Natrium auskrystallisirt. Das Salz wird bei der Soda- und Glasfabrikation und als Arzneimittel angewendet.

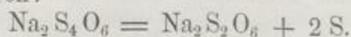
Saures schwefelsaures Natrium. Saures Natriumsulfat. Saures schwefelsaures Natron: $\text{H NaS}_2\text{O}_8$ oder H NaSO_4 oder $\text{HO, NaO, S}_2\text{O}_6$. Wird erhalten, wenn man zu einer Lösung von neutralem schwefelsaurem Natron noch ebenso viel Schwefelsäure setzt, als es bereits enthält, und zur Krystallisation verdampft. Lange vierseitige Säulen mit schiefer Endfläche von saurem Geschmack. Beim Erwärmen verlieren sie alles Wasser und die Hälfte ihres Säuregehalts. Es bleibt neutrales Salz zurück.

Saures
schwefel-
saures
Natron.

Unterschwefligsaures Natrium. Unterschwefligsaures Natron. Natriumhyposulfit: $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oder $2 \text{NaO, S}_4\text{O}_4$. Grosse, wasserhelle, schiefe Säulen, kühlend, hinterher bitter schmeckend und luftbeständig. Vorsichtig erhitzt, schmilzt das Salz und verliert sein Krystallwasser; stärker erhitzt, zersetzt es sich in Schwefelnatrium und schwefelsaures Natron. An der Luft stark erhitzt, brennt es mit blauer Flamme. Löst sich leicht in Wasser. Die wässrige Lösung

Unter-
schweflig-
saures
Natron.

setzt in verschlossenen Gefässen Schwefel ab und verwandelt sich in schwefligsaures Natron:



Bei Luftzutritt setzt sich Schwefel ab und das schwefligsaure Natrium oxydirt sich zu schwefelsaurem Natrium.

Man erhält es, wenn man eine Lösung von schwefligsaurem Natrium mit einer heiss gesättigten Lösung von Schwefel in Natronlauge vermischt. Auch durch Oxydation einer Lösung von Schwefelnatrium an der Luft wird es gebildet. Man wendet es in der Photographie an, um die in der Camera obscura durch die Einwirkung des Lichtes nicht veränderten Antheile des Jod- und Chlorsilbers, welche Verbindungen in unterschwefligsaurem Natron löslich sind, hinwegzunehmen. Auch zur Entfernung des, in mit Chlor gebleichten Zeugen rückständigen Chlors wird es benutzt; seine Wirkung beruht hier darauf, dass es sich mit Chlor bei Gegenwart von Wasser in Salzsäure und schwefelsaures Salz umsetzt. Daher der Name Antichlor, unter welchem es in den Handel kommt.

Antichlor.

Salpetersaures
Natron.

Salpetersaures Natrium. Salpetersaures Natron. Natriumnitrat. Syn. Chilialpeter: NaNO_6 oder $\text{NaN}\Theta_3$ oder NaO, NO_5 . Krystallisirt in zuweilen würfelförmlichen Rhomboëdern und hat daher auch den Namen cubischer oder Würfelsalpeter erhalten.

Seine Eigenschaften stimmen mit denen des Salpeters überein und es wird auch im Allgemeinen wie dieser angewendet. Namentlich wird es seines niedrigeren Preises halber gegenwärtig allgemein zur Bereitung der Salpetersäure gebraucht. Auch Kalialpeter kann man daraus gewinnen, indem man Lösungen von salpetersaurem Natrium und kohlen-saurem Kalium vermischt. Es bildet sich dabei kohlen-saures Natrium und salpetersaures Kalium, welches letzteres Salz sich beim vorsichtigen Eindampfen und Abkühlen der eingedampften Lösung in Krystallen ausscheidet:



auch durch Chlorkalium kann man daraus Kalialpeter gewinnen.

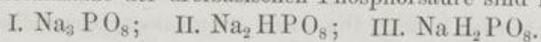
Zur Fabrikation des Schiesspulvers eignet sich das salpetersaure Natron nicht, da es aus der Luft leichter Wasser anzieht, hygroskopisch ist und sich weniger leicht entzündet. Von diesem Salze finden sich in einigen Fuss mächtigen Lagern, welche sich über viele Quadratmeilen erstrecken, in Südamerika, im District Tampa, an der Grenze von Chili und Peru ungeheure Quantitäten, deren Ausbeutung einen wichtigen Handelsartikel bildet. Das Salz wird einfach gesammelt, roh nach Europa gesendet und hier durch Umkrystallisiren gereinigt. Von diesem Vorkommen rührt der Name Chilialpeter her. Direct erhält man es durch Sättigen von Natriumhydroxyd oder von kohlen-saurem Natron mit Salpetersäure.

Natriumsalze der Phosphorsäuren.

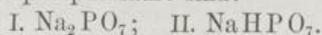
Die Verbindungen des Natriums mit der Phosphorsäure sind denen des Kaliums mit dieser Säure analog. So wie bei den Kalisalzen haben wir die Natriumsalze der dreibasischen oder gewöhnlichen Phosphorsäure, die der zweibasischen oder Pyrophosphorsäure, und endlich die der einbasischen oder Metaphosphorsäure zu unterscheiden.

Natrium-
salze der
Phosphor-
säuren.

Die Natriumsalze der dreibasischen Phosphorsäure sind folgende:



Die Salze der Pyrophosphorsäure sind:

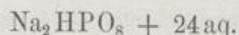


Das metaphosphorsaure Natron ist:

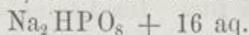


Von diesen Salzen ist unter dem Namen **gewöhnliches phosphorsaures Natrium** oder phosphorsaures Natron der Officinen, sowie unter der neueren Bezeichnung: Hydrodinatriumphosphat, bekannt die Verbindung:

Gewöhn-
liches phos-
phorsaures
Natrium:
 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_8$
+ 24 aq.



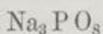
Dieses Salz bildet grosse, klare, leicht verwitternde Krystalle von kühlend salzigem Geschmack und alkalischer Reaction. Seine 24 Aequivalente Wasser, dem Gewichte nach 60,33 Proc. des Salzes, gehen schon beim Erwärmen bis auf 100° C. weg, ein weiteres aus dem unzersetzten Wasserstoff der Säure stammendes geht erst beim Glühen des Salzes fort. Lässt man das Salz bei + 31° C. krystallisiren, so enthält es dann nur 17 Aeq. Wasser; es hat also dann die Formel



Mit salpetersaurem Silber giebt das gewöhnliche phosphorsaure Natrium einen gelben Niederschlag von dreibasisch-phosphorsaurem Silber.

Dieses Salz findet sich in mehreren thierischen Flüssigkeiten, namentlich auch im Harn. Man erhält es durch Sättigen reiner oder aus Knochen bereiteter Phosphorsäure mit kohlensaurem Natrium bis zur schwach alkalischen Reaction und Abdampfen, wobei es sich in Krystallen abscheidet. Der noch unzersetzte Wasserstoff in diesem Salze kann durch Basen vertreten werden.

Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit Natronlauge und dampft ab, so erhält man das Salz

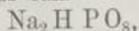


Dreibasi-
sches phos-
phorsaures
Natrium.

Trinatriumphosphat in dünnen Prismen, in welchem also alle 3 Wasserstoffäquivalente der Säure durch Natrium vertreten sind. Dasselbe enthält ebenfalls 24 Aeq. Krystallwasser und es ist demnach seine eigentliche Formel:

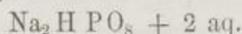


Wird dagegen der Auflösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natriums eben so viel Phosphorsäure zugesetzt, als es bereits enthält, und hierauf abgedampft, so krystallisirt das Salz



Saures
phosphor-
saurer
Natrium.

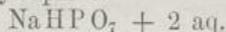
welches auch wohl als saures phosphorsaures Natrium oder Dihydro-natriumphosphat bezeichnet wird. Dieses Salz krystallisirt in rhombischen Säulen, ist in Wasser leicht löslich und die Lösung desselben röthet Lackmus. Es enthält 2 Aeq. Krystallwasser, so dass die Formel des krystallisirten Salzes:



geschrieben werden muss. Die zwei Aequivalente Krystallwasser gehen beim Erwärmen auf 100° C. fort.

Pyrophosphor-
saurer
Natrium,
2 Na, PO₆
+ 10 aq.

Pyrophosphorsaures Natrium: $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{aq.}$ oder $2\text{NaO}, \text{PO}_5 + 10\text{aq.}$ Farblose, an der Luft nicht verwitternde Krystalle, in Wasser weniger leicht löslich als das gewöhnliche phosphorsaure Natron, alkalisch reagirend und mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silber gebend. Durch Glühen dieses Salzes, oder auch durch Glühen des gewöhnlichen phosphorsauren Natriums wird es im wasserfreien Zustande erhalten, wobei es in der Glühhitze zu einem durchsichtigen Glase schmilzt. Wird das saure Salz Hydro-Natriumpyrophat:



bis auf 190 bis 204° C. erhitzt, so verliert es sein Krystallwasser.

Metaphosphor-
saurer
Natrium,
NaPO₆.

Metaphosphorsaures Natrium: NaPO_6 oder NaO, PO_5 . Man erhält dieses Salz durch Glühen des sauren phosphorsauren Natriums: $\text{NaH}_2\text{PO}_8 + 2\text{aq.}$, als ein wasserhelles, in Wasser leicht lösliches und an der Luft zerfliessliches Glas. Die Lösung des Salzes giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silber.

Lässt man das geschmolzene Salz langsam erkalten, so ist es dann in Wasser schwieriger löslich und krystallisirt aus der wässrigen Lösung mit 3 Aeq. Krystallwasser.

Unterchlorig-
saurer
Natrium.

Unterchlorigsaures Natrium. Unterchlorigsaures Natron: NaClO_2 oder $\text{NaCl}\Theta$ oder NaO, ClO . Bis jetzt nur in Lösung bekannt und dann eine gelblich-grüne, chlorartig riechende und stark bleichende Flüssigkeit darstellend (Chlornatronflüssigkeit, *Eau de Labarraque*), beim Kochen sich entfärbend und Chlor entwickelnd.

Bildet sich durch Einleiten von Chlorgas in eine Auflösung von kohlen-saurem Natron. Die Auflösung enthält unzersetztes kohlen-saures Natrium und Chlornatrium, ist also kein reines unterchlorigsaures Natrium. Auch durch Behandlung von Chlorkalk mit kohlen-saurem Natrium wird es dargestellt.

Diese so erhaltene Lösung findet als Bleichmittel, als Oxydationsmittel in der analytischen Chemie und als Zerstörungsmittel für faule Gerüche, Miasmen und Contagien Anwendung.

Borsaures Natrium. Man kennt zwei Verbindungen der Borsäure mit dem Natrium: ein sogenanntes neutrales und ein saures oder zweifachborsaures Natron. Beide sind anomale Salze und entsprechen nicht der normalen Borsäure: HBO_6 , sondern zwei Säuren des Bors, welche sich zu jener ähnlich verhalten, wie die Pyro- und Metaphosphorsäure zur dreibasischen: $\text{H}_2\text{Bo}_4\text{O}_{14}$ und HBO_4 . Das wichtigste Salz ist das der ersteren Säure entsprechende, unter dem Namen Borax bekannte.

Borsaures Natrium. Saures borsaures Natron. Borax: $\text{Na}_2\text{Bo}_4\text{O}_{14} + 20\text{aq.}$ oder $\text{Na}_2\text{Bo}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{NaO}, 2\text{BoO}_3 + 10\text{aq.}$ Farblose, durchsichtige, an der Luft oberflächlich verwitternde monoklinometrische Krystalle, die beim Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren und sich dabei schwammartig unter bedeutender Volumzunahme aufblähen. In noch höherer Temperatur schmelzen sie zu einem klaren Glase. Der Borax schmeckt schwach alkalisch und löst sich in Wasser zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit auf. Lässt man dieses Salz aus seinen Auflösungen bei einer Temperatur zwischen 60 bis 80° C. krystallisiren, so scheiden sich octaëdrische Krystalle aus, welche nur 10 Aeq. Krystallwasser enthalten (octaëdrischer Borax).

Der Borax ist in einigen Seen Chinas, Thibets und anderer asiatischer Länder in Auflösung enthalten und wird daraus durch Verdunsten des Wassers derselben im rohen Zustande gewonnen und unter dem Namen Tinkal in den Handel gebracht. Weit grössere Quantitäten des Salzes werden aber in Europa (Italien) aus Borsäure und kohlensaurem Natrium dargestellt.

Der Borax ist ein technisch wichtiges Salz, indem er zum Löthen der Metalle und als Fluss bei der Reduction von Metalloxyden häufige Anwendung findet. Auch hat das durch Erhitzen des Borax erhaltene Glas die Eigenschaft, fast alle Metalloxyde mit besonderer Färbung aufzulösen, so dass man sich dieser Eigenschaft des Boraxglases bedient, um die Metalloxyde zu erkennen und von einander zu unterscheiden. Auch in der Glasfabrikation findet der Borax Anwendung. Seine Anwendung zum Löthen beruht nicht etwa darauf, dass er selbst als Bindemittel, d. h. als Loth, zwischen den zu löthenden Metallen wirkte, sondern er wird dem Lothe zugesetzt, um die zu löthenden Metallstücke bei seinem Schmelzen zu reinigen, d. h. von Oxydüberzügen, welche er auflöst, zu befreien und sie andererseits durch die firnissartige Decke, welche er bildet, vor der Einwirkung der Luft zu schützen. Die Vereinigung metallischer Flächen beim Löthen erfolgt nämlich nur dann, wenn sie vollkommen rein sind. Der Borax wird vorzüglich zum Löthen des Goldes und Silbers angewendet. Zu diesem Zwecke zieht man den octaëdrischen Borax vor.

Eine Verbindung von Borax mit borsauerm Kalk bildet ein unter dem Namen Boronatrocalcit bekanntes Mineral.

Kieselsaures
Natron.

Kieselsaures Natrium. Kieselsaures Natron. Natriumsilicat. Von diesem Salze gilt alles bei Gelegenheit der Besprechung des kieselsauren Kalis Gesagte. Wie letzteres ist es ein Bestandtheil vieler Mineralien und des Glases. Die wässerige Auflösung des durch Zusammenschmelzen von kohlen-saurem Natron mit Kieselsäure erhaltenen kieselsauren Natrons führt den Namen Natronwasserglas und wird wie das Kaliwasserglas angewendet.

Natron-
wasserglas.

Haloidsalze des Natriums.

Haloidsalze
des Na-
triums.

Ihr Charakter ist derselbe, wie der der Haloidsalze des Kaliums. Die wichtigste der hierher gehörigen Verbindungen ist das

Chlor-
natrium.

Chlornatrium. Kochsalz. Steinsalz. Seesalz: NaCl . Diese Verbindung, unser gewöhnliches Küchensalz, krystallisirt in Würfeln, die, zuweilen zu hohlen Pyramiden vereinigt, treppenartig aneinander gelagert sind, bei Gegenwart gewisser organischer Materien auch wohl in Octaëdern, ist farblos, durchscheinend bis durchsichtig und besitzt den bekannten rein salzigen Geschmack, von dem die Bedeutung der Bezeichnung „salziger Geschmack“ überhaupt abgeleitet ist.

Werden die Krystalle des Chlornatriums erhitzt, so verknistern sie, d. h. sie zerspringen, indem das in den Hohlräumen eingeschlossene Wasser, dampfförmig werdend, die Krystalle auseinandersprengt. In der Glühhitze schmilzt das Chlornatrium, in noch höheren Temperaturen verflüchtigt es sich.

Das Kochsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 36 Thle. Chlornatrium auf. In warmem Wasser ist es nur wenig löslich. Durch Schwefelsäure wird das Kochsalz in Chlorwasserstoffsäure und schwefelsaures Natrium umgesetzt, eine Umsetzung, auf der die Darstellung der Chlorwasserstoffsäure beruht und die als Ausgangspunkt bei der Fabrikation der künstlichen Soda dient.

Vorkom-
men.

Das Kochsalz findet sich auf der Erde in grosser Menge und zwar in mächtigen Lagern, meist gemengt mit Gyps und anderen Mineralien in fester Form als Steinsalz, ferner in Auflösung in den sogenannten Salzsoolen, natürlichen Quellen, welche grössere Mengen Kochsalz aufgelöst enthalten, mit dem sie sich, in der Tiefe über Steinsalzlager fliesend, sättigten, in vielen Mineralquellen und endlich in nicht unbeträchtlicher Menge im Meerwasser, welches seinen salzigen Geschmack zum grossen Theile diesem Bestandtheile verdankt. Die Menge des Kochsalzes beträgt 3,4 bis 3,7 Proc. des Meerwassers und etwa 78 Proc. vom Rückstande desselben. Auch in der organischen Natur ist das Kochsalz verbreitet, es ist ein Bestandtheil der Asche der Pflanzen und findet sich

in allen Säften und Flüssigkeiten des Thierkörpers, namentlich im Blute und Harn.

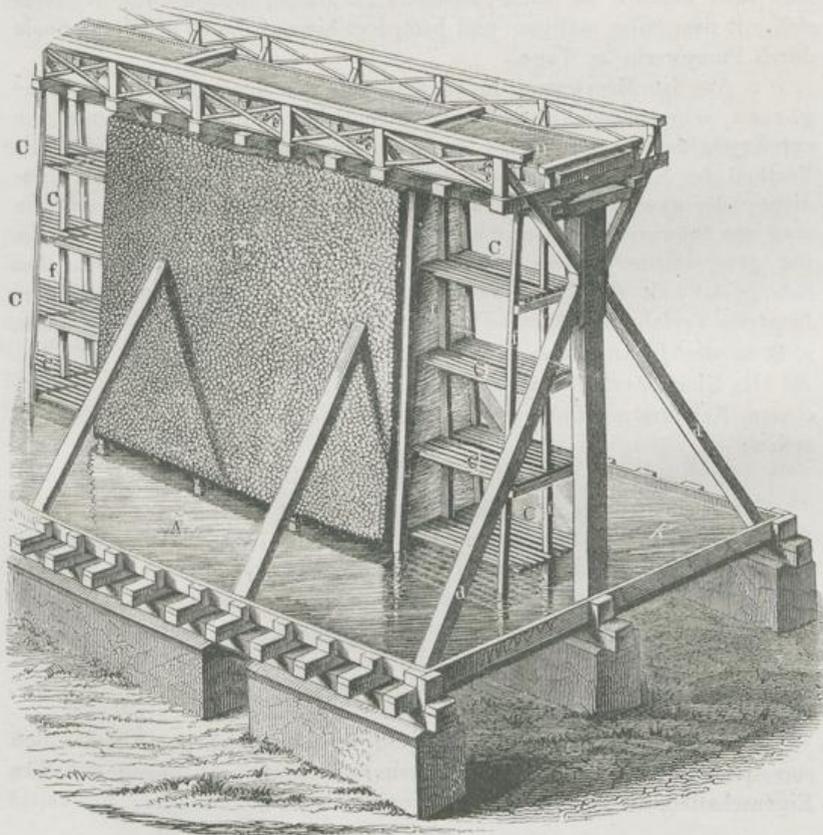
Wegen seiner ausgedehnten Anwendung in unseren Haushaltungen zum Würzen der Speisen, zur Seifenbereitung, ferner in der Landwirthschaft als Düngsalz, als Futterzusatz, in der künstlichen Sodafabrikation u. s. w. wird das Kochsalz im Grossen gewonnen und zwar

a. bergmännisch als Steinsalz,

b. durch Abdampfen seiner natürlichen Soolen zur Krystallisation. Gewöhnlich sind diese Soolen nicht reich genug an Kochsalz, um durch ihren Gehalt den zum Verdampfen nöthigen Aufwand von Brennmaterial zu decken. Um letzteren zu vermindern, werden solche Soolen zum Theil ohne Anwendung von Wärme durch Einwirkung der Luft und der Winde verdampft, indem man sie durch Pumpwerke auf die Höhe von eigenthümlich construirten Gebäuden leitet, die, nur aus Balkenwerk bestehend und der herrschenden Windrichtung ausgesetzt, mit dürrem Reisig, sogenannten Dornenwänden, gefüllt sind durch welche die Soole herunter-

Gewinnung.
Berg-
männisch.
Salinen-
betrieb.

Fig. 176.



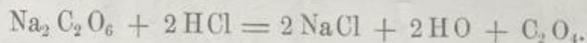
Gradir-
häuser.

tropft, wobei sie durch die dabei stattfindende feine Vertheilung sehr rasch verdunstet und namentlich einen nicht unbeträchtlichen Theil ihrer schwerlöslichen fremden Salze an den Dornen absetzt. Diese Operation wird das Gradiren der Soole genannt und derartige Gebäude heissen Gradirhäuser. Fig. 176 (a. v. S.) zeigt ein Gradirwerk mit einem Stücke der Dornenwand. Die Soole fliesst aus den Reservoirs *D*, die sich über die ganze Dornenwand hinziehen, in Rinnen auf der Höhe des Gradirwerkes und von hier aus auf die Dornen *B*, wo sie in feine Tropfen vertheilt und in Folge der ausserordentlichen Flächenvermehrung, namentlich bei trockener mässig bewegter Luft sehr rasch verdunstet. Die so concentrirte Lauge sammelt sich in dem Bassin *A* allmählich an, in welchem die Dornenwand steht. Hat die Soole eine gewisse Concentration durch wiederholtes Gradiren erlangt, so heisst sie sudwürdig und wird dann mit Anwendung von Wärme in den sogenannten Sudhäusern durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht. In ähnlicher Weise behandelt man die sogenannten künstlichen Soolen, die man da bereitet, wo das Steinsalz zu unrein ist, um als solches in den Handel gebracht zu werden. Man lässt nämlich zu den Steinsalzlager Wasser fließen und letzteres sich mit dem Salze sättigen und befördert hierauf die so erhaltene Soole durch Pumpwerke zu Tage.

Aus dem
Meerwasser.

c. Aus dem Meerwasser, indem man selbes in den sogenannten Salzgärten, sehr ausgedehnten aber seichten Behältern, durch Sonnenwärme zur Krystallisation verdunsten lässt, eine Methode, deren man sich mit Vortheil der Natur der Sache nach nur in südlichen heissen Ländern bedient; oder gewissermaassen nach dem entgegengesetzten Principe, indem man das Seewasser gefrieren lässt, wobei nach Abscheidung des als Eis fest gewordenen Wassers eine Flüssigkeit zurückbleibt, die noch alles Salz gelöst hält und leicht zur Krystallisation abgedampft werden kann. Letzteres Verfahren kommt selbstverständlich nur in sehr kalten Ländern, z. B. an den Ufern des weissen Meeres, zur Anwendung.

Im Kleinen erhält man das Chlornatrium durch Sättigen von kohlen-saurem Natrium mit Chlorwasserstoffsäure und Abdampfen zur Krystallisation:



Die bedeutendsten Steinsalzbergwerke sind die zu Wieliczka in Polen, Cardona in Spanien und die erst in neuerer Zeit eröffneten zu Stassfurt bei Magdeburg und in der Gegend von Erfurt. Salinen, Anstalten, wo das Kochsalz durch Gradiren und Verdunsten der Soolen gewonnen wird, befinden sich beinahe in allen Ländern. In Deutschland unter Anderem bei Halle, Hallein und Ischl, Reichenhall, Friedrichshall, Hall in Württemberg, Schöningen, Schönebeck, Kreuznach, Stassfurt, Nauheim u. s. w.

Jod-, Brom-
und Fluor-
natrium.

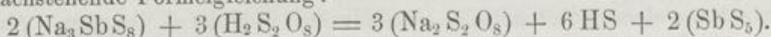
Jod-, Brom- und Fluornatrium verhalten sich ganz analog den correspondirenden Kaliumverbindungen, ebensowohl in Bezug auf ihre Eigenschaften, als auch auf ihr Vorkommen.

Verbindungen des Natriums mit Schwefel.

Dieselben verhalten sich den Kaliumverbindungen durchaus entsprechend; von den Sulfosalzen des Natriums erwähnen wir:

Sulfantimonsaures Natrium. Antimonsulfid - Schwefelnatrium. Schlipp'sches Salz: $\text{Na}_3\text{SbS}_8 + 18 \text{ aq.}$ oder $\text{Na}_3\text{SbS}_4 + 9 \text{ H}_2\text{O}$ oder $3 \text{ NaS, SbS}_5 + 18 \text{ aq.}$ Schlipp'sches Salz.

Diese Verbindung bildet blassgelbe, regelmässige Tetraëder von bitterlich alkalischem Geschmack. Die Krystalle sind in Wasser löslich und aus der Lösung fallen Säuren Antimonsulfid als schön orangerother Niederschlag. Es wird deshalb diese Verbindung zur Darstellung des Goldschwefels benutzt. (Vgl. S. 289.) Die Fällung durch Säuren erläutert nachstehende Formelgleichung:



Das Antimonsulfid-Schwefelnatrium erhält man, indem man Graupieessglanzerz mit Natronlauge und Schwefel kocht, aus der filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Salz aus.

L i t h i u m.

Symbol Li. Aequivalentgewicht = 7. Atomgewicht = 7. Specif. Gewicht 0,5936.

Das Lithium ist ein silberweisses Metall von vollkommenem Metallglanze, läuft aber auf frischen Schnittflächen an der Luft etwas gelblich an. Es ist zähe, lässt sich zu Draht ausziehen, lässt sich schweissen, ist viel härter wie Kalium und Natrium, aber weicher als Blei. Bei 180° C. schmilzt es, ist aber in der Rothglühhitze nicht flüchtig. Es lässt sich also nicht destilliren. Das Lithium ist das leichteste aller bekannten Metalle, indem es wenig mehr als halb so schwer wie Wasser ist. Es ist im Allgemeinen weniger leicht oxydirbar, wie das Kalium und Natrium. Es verbrennt, an der Luft erhitzt, mit weissem intensiven Lichte zu Lithiumoxyd, aber erst, wenn es bis über 180° C. erhitzt wird. Das Wasser zersetzt es so wie Natrium schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter heftiger Entwicklung von Wasserstoffgas, ohne sich zu entzünden und ohne zu schmelzen. In Chlorgas, Brom- und Joddampf, sowie in Sauerstoffgas verbrennt es mit glänzendem Lichte. Eigenschaft.

Vorkommen. Als solches findet sich das Lithium in der Natur nicht. Vorkommen.

Darstellung. Das Lithium erhält man aus dem Chlorlithium durch Zersetzung dieser Verbindung im geschmolzenen Zustande mittelst eines galvanischen Stroms. Die Darstellung des Lithiums auf diesem Wege bietet ein prägnantes Beispiel der Wirkungen galvanischer Ströme dar. Darstellung.

und insbesondere der Metallreductionen. Es eignet sich deshalb die Darstellung des Lithiums zu einem Collegienversuche. Bei der Anstellung desselben verfährt man wie folgt: Reines Chlorlithium wird in einem dickwandigen kleinen Porzellantiegel über der doppelten Weingeist- oder Gaslampe geschmolzen und in das geschmolzene Chlorür werden die Pole einer aus vier bis sechs Elementen bestehenden Bunsen'schen Batterie eingesenkt. Das eine Polende besteht aus einer aus Cokes ge- feilten Spitze, das andere aus einem stricknadeldicken Eisendrahte. Der Strom geht von der Kohlenspitze durch das geschmolzene Chlorür in den Eisendraht. Schon nach wenigen Secunden bildet sich an letzterem ein silberweisser Regulus, der nach etwa drei Minuten bereits die Grösse einer kleinen Erbse erreicht hat. Mittelst eines kleinen eisernen Spatels wird der Regulus sammt dem darin stehenden Poldrahte herausgehoben, der Poldraht aus dem noch flüssigen Regulus entfernt und letzterer unter Steinöl von dem Spatel mittelst eines Messers oder dergl. abgelöst. Auf diese Weise läst sich, da man diese Operation alle drei Minuten wieder- holen kann, in kurzer Zeit eine ganze Unze Lithium reduciren.

Durch Methoden, ähnlich denjenigen, die man zur Reduction des Kaliums und Natriums anwendet, das Lithium zu gewinnen, ist bisher nicht gelungen.

Geschicht-
liches.

Geschichtliches. Das Lithiumoxyd wurde 1817 von Arfvedson entdeckt. Das Metall selbst wurde, wie es scheint, schon 1822 von Brande aus dem Oxyde durch den Strom abgeschieden, allein es blieben die Eigenschaften desselben bis 1855 so gut wie unbekannt. In diesem Jahre aber wurden seine Gewinnung und seine Eigenschaften von Bun- sen und Matthiessen genau studirt; ihnen gelang es erst, das Metall mit Sicherheit leicht und in grösserer Menge abzuscheiden.

Verbindungen des Lithiums.

Lithium und Sauerstoff.

Lithion.

Man nimmt zwei Oxyde des Lithiums an: das Lithiumoxyd, Lithion oder Lithon, LiO , und das Lithiumsuperoxyd. Keines von beiden aber ist im reinen Zustande bekannt, und vom Lithiumsuperoxyd ist auch die Formel noch nicht festgestellt. Das Lithiumhydroxyd oder Lithion- hydrat: LiHO_2 oder $\text{LiH}\Theta$ oder LiO, HO , stellt eine weisse, durch- sichtige, schon unter der Rothgluth schmelzende Masse dar, welche im Allgemeinen mit dem Kali- und Natronhydrat grosse Aehnlichkeit hat, aber an der Luft nicht zerfliesslich und in Wasser weniger löslich ist.

Lithium- oder Lithionsalze.

Lithion-
salze.

Sind meist farblos, leichter schmelzbar als die entsprechenden Kali- und Natronsalze, feuerbeständig, grossentheils in Wasser löslich (das

kohlensaure und phosphorsaure Lithion schwierig) und färben die Wein-
geist- und Löthrohrflamme schön carminroth. Ihr Flammenspectrum
zeigt eine sehr charakteristische prächtig carminrothe, zwischen den
Fraunhofer'schen Linien B und C des Sonnenspectrums und bei 31 der
Scala (Natriumlinie bei 50) liegende und eine schwache gelbe Linie, wel-
che aber nicht mit der gelben Natronlinie zusammenfällt, sondern bei 46
der Scala liegt. Wegen der Schwerlöslichkeit des kohlensauren und phos-
phorsauren Lithiums werden die Auflösungen der übrigen Lithiumsalze in
concentrirtem Zustande durch kohlensaures Ammonium und durch phos-
phorsaures Natrium gefällt.

Die Lithionsalze finden sich in der Natur sehr verbreitet, aber in
geringen Mengen. Wahrscheinlich an Kieselsäure gebunden findet sich
das Lithium im Petalit, Triphan, Lepidolith, Spodumen und Turmalin,
an Phosphorsäure gebunden im Triphylin und Amblygonit. Ausserdem
ist Lithium in zahlreichen Mineralwässern, in auffallend reichlicher Menge
in einer englischen Mineralquelle bei Redrouth in Cornwall, welche inner-
halb 24 Stunden 400 Kilo Chlorlithium liefern soll, im Meerwasser,
in der Asche von Seetangen, im Orthoklas und Quarz des Odenwälder
Granits, in Meteoriten, in mehreren Pflanzenaschen, so namentlich in der
Tabacksasche, aber auch in der Asche von Milch und Blut in geringer
Menge gefunden.

Kohlensaures Lithium: $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_6$ oder $\text{Li}_2\text{C}\Theta_3$ oder $2\text{LiO}, \text{C}_2\text{O}_4$. Kohlensau-
res Lithium.
Weisse Masse, bei dunkler Rothgluth schmelzend, schwach, aber deut-
lich alkalisch schmeckend und reagirend, bedarf 100 Thle. Wasser zur
Lösung. Kann beim langsamen Abdampfen auch krystallisirt erhalten
werden.

Salpetersaures Lithium: LiNO_6 oder $\text{LiN}\Theta_3$ oder LiO, NO_5 . Salpeter-
saures Lithium.
Rhombische, an der Luft zerfliessliche Säulen von salpeterähnlichem Ge-
schmack.

Schwefelsaures Lithium: $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{aq.}$ oder $\text{Li}_2\text{S}\Theta_4 +$ Schwefel-
 $\text{H}_2\Theta$ oder $2\text{LiO}, \text{S}_2\text{O}_6$. Glänzende, rhombische, in Wasser leicht lösliche
Säulen. Beim Erhitzen verknistern sie und verlieren ihr Krystallwasser.
Auch ein saures Salz kann dargestellt werden.

Phosphorsaures Lithium: $\text{Li}_3\text{PO}_8 + \text{aq.}$ oder $\text{Li}_3\text{P}\Theta_4 +$ Phosphor-
 $\frac{1}{2}\text{H}_2\Theta$ oder $3\text{LiO}, \text{PO}_5 + \text{aq.}$ Weisses, schweres, körniges Krystall-
pulver, welches bei 100°C. sein Krystallwasser vollständig verliert. Be-
darf zur Lösung 2539 Thle. reinen und 3920 Thle. ammoniakhaltigen
Wassers.

Chlorlithium: LiCl . Krystallisirt in Würfeln, ist leicht schmelz-
bar, schmeckt salzig wie Kochsalz und zerfliesst an der Luft. In offenen
Gefässen erhitzt, verliert es etwas Chlor und verflüchtigt sich in der
Weissglühhitze. Das Chlorlithium dient zur elektrolytischen Darstellung
des Lithiums.

Ueber die Verbindungen des Lithiums mit Schwefel, Selen u. s. w. vergl. die grösseren Handbücher.

Anhang zu den Metallen der Alkalien.

Ammonium: NH_4 .

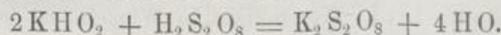
Die wässrige Auflösung des Ammoniaks verhält sich wie ein Oxydhydrat eines Alkalimetalls.

Wir haben gesehen, dass die wässrige Auflösung des Ammoniakgases: das sogenannte kaustische Ammoniak, oder der Ammoniakliquor, eine laugenhaft schmeckende, kaustisch, d. h. ätzend wirkende und energisch basisch oder alkalisch reagirende, d. h. geröthetes Lackmus bläuende und Curcuma bräunende Flüssigkeit darstelle, sonach Eigenschaften besitze, welche, abgesehen von dem Mangel an Feuerbeständigkeit, ganz mit denen der kaustischen Alkalien, oder der sogenannten Hydroxyde (Oxydhydrate) der Alkalimetalle zusammenfallen. Dem kaustischen Ammoniak kommt aber überdies noch die Fähigkeit zu, Säuren genau so und ebenso vollständig zu neutralisiren, als dies die kaustischen Alkalien thun. Neutralisirt man eine beliebige Säure durch kaustisches Ammoniak und dampft die neutralisirte Flüssigkeit vorsichtig ab, so erhält man eine Krystallisation, welche alle Eigenschaften der sogenannten Salze zeigt und zwar der Salze der Alkalien im Allgemeinen und der des Kalis insbesondere, insofern nämlich die so aus der Neutralisation von Säuren mit Ammoniak entstehenden Salze mit den correspondirenden Kalisalzen isomorph sind. Die wässrige Auflösung des Ammoniaks verhält sich sonach in allen Stücken wie ein Hydroxyd eines Alkalimetalls, obgleich seiner Zusammensetzung nach eine Analogie mit letzterem in keiner Weise besteht. So schwierig es daher auf den ersten Blick scheinen mag, die Verhältnisse des Ammoniaks und seiner Verbindungen auf eine consequente Weise mit der Theorie der Alkalimetalle und ihrer Salze in Einklang zu bringen, so hat man dies doch zu thun versucht, gestützt auf wichtige Thatsachen, die nun folgende sind:

Wenn sich Ammoniak mit Säurehydraten vereinigt, so wird das sogenannte Hydratwasser der Säure nicht abgeschieden.

Wir haben bereits auseinandergesetzt, dass, wenn eine Säure sich mit einer Base zu einem Salze vereinigt, dabei Wasser abgeschieden wird. Wenn aber das Ammoniak sich mit einer Säure zu einem Salze vereinigt, so findet dabei eine Abscheidung von Wasser nicht statt. Wir haben demnach hier einen sehr wesentlichen Unterschied in dem Verhalten des Ammoniaks gegen Säuren, gegenüber dem entsprechenden Verhalten der Metalloxyde.

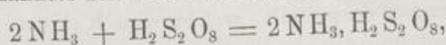
Durch Neutralisation von Kaliumhydroxyd mit Schwefelsäure erhalten wir schwefelsaures Kalium und Wasser:



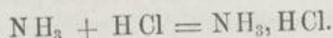
Durch Neutralisation von Kaliumhydroxyd mit Chlorwasserstoffsäure erhalten wir Chlorkalium und Wasser:



Durch Neutralisation von Ammoniak mit Schwefelsäure dagegen erhalten wir sogenanntes schwefelsaures Ammoniak:



und durch Neutralisation von Ammoniak mit Chlorwasserstoffsäure sogenanntes chlorwasserstoffsäures Ammoniak:



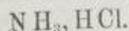
Nun hat man aber gewichtige Gründe, anzunehmen, dass auch eine Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff bestehe, die auf 1 Aeq. Stickstoff 4 Aeq. Wasserstoff enthält, und deren Formel demnach:



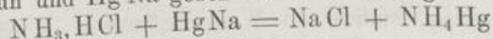
wäre.

Diese Verbindung: das Ammonium, ist zwar im freien Zustande nicht genau bekannt, wohl aber in Verbindung mit Quecksilber, in welchem sie alle Eigenschaften eines Amalgams, d. h. einer Legirung von Quecksilber besitzt und mit den Amalgamen des Natriums und Kaliums überraschende Uebereinstimmung zeigt. Es stellt dieses Ammoniumamalgam eine metallglänzende Masse dar, von der Farbe des Quecksilbers, zuweilen in Krystallen zu erhalten und bei gewöhnlicher Temperatur von Butterconsistenz. Wird das Ammoniumamalgam sich selbst überlassen, so zerfällt es in Quecksilber und Ammoniak- und Wasserstoffgas und zwar in solchen Raumverhältnissen, dass man das Ammonium eben nach der Formel NH_4 zusammengesetzt betrachten kann.

Aus diesen merkwürdigen Thatsachen folgt, dass die Verbindung NH_4 , das Ammonium, ein metallähnlicher Stoff sein muss, da er sich mit Quecksilber gleich Metallen amalgamirt und wir hätten sonach hier die bemerkenswerthe Anomalie, dass ein zusammengesetzter Körper sich wie ein einfacher verhalten kann, dass es, wenn man will, aus Metalloiden zusammengesetzte Metalle gebe. Man erhält das Ammoniumamalgam, indem man den galvanischen Strom durch Quecksilber und Ammoniak in der Weise gehen lässt, dass sich der negative Pol im Quecksilber, welches unter Ammoniakflüssigkeit liegt und der positive Pol in letzterer befindet. Ammoniak nimmt dabei durch Wasserzersetzung gebildeten Wasserstoff auf und wird zu Ammonium, welches sich sogleich mit dem Quecksilber zu Amalgam vereinigt, während der Sauerstoff des zersetzten Wassers am positiven Pole frei wird. Auch auf die Weise kann man Ammoniumamalgam erhalten, dass man Natriumamalgam mit chlorwasserstoffsäurem Ammoniak in Berührung bringt. Die Formel des chlorwasserstoffsäuren Ammoniaks ist:



NH_3, HCl nun und HgNa geben nach der Formelgleichung



Chlornatrium und Quecksilberamalgam.

Man hat Gründe, die Existenz einer Verbindung: NH_4 , des Ammoniums anzunehmen.

Das Ammonium verhält sich wie ein Metall.

In jüngster Zeit hat man durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Kalium oder Natrium, in zugeschmolzenen Röhren und bei niederer Temperatur Verbindungen dargestellt, welche man Kalium- und Natriumammonium nennt und die als Ammonium betrachtet werden können, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Kalium oder Natrium ersetzt ist, deren Formel demnach NH_3K und NH_3Na geschrieben werden muss. Man hat ferner durch wechselseitige Einwirkung von Chlorsilberammoniak und Natrium, auf ein Gemisch der Chloride des Baryums, Kupfers, Quecksilbers und Silbers, Baryum-, Kupfer-, Quecksilber- und Silberammonium, als schon bei gewöhnlichem Drucke und mittlerer Temperatur sich von selbst zersetzende dunkelrothe oder blaue metallglänzende Flüssigkeiten erhalten und glaubte endlich auch das freie Ammonium, durch Behandlung von Chlorammonium mit Kalium- oder Natriumammonium im zugeschmolzenen Rohre und bei niederer Temperatur gewonnen zu haben. Es soll eine dunkelblaue, metallglänzende Flüssigkeit darstellen, welche Quecksilber auflöst, aber ausserordentlich wenig beständig ist, auch bei niederer Temperatur nur wenig Stunden sich unzersetzt hält und über 12° bis 14° sich rasch in Ammoniak und Wasserstoff zersetzt. Die Eigenschaften dieser Körper machen eine genaue Untersuchung derselben sehr schwierig und Analysen exacterer Art so gut wie unmöglich. Es sind demnach alle diese Angaben mit Vorsicht aufzunehmen.

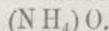
Versuche, das freie Ammonium zu gewinnen.

Nach der Ammoniumtheorie ist das Oxyd des Ammoniums im wässrigen Ammoniak enthalten.

Ist nun aber nach den gegebenen Erläuterungen es so gut wie gewiss, dass NH_3 Wasserstoff aufzunehmen und zu NH_4 , d. h. Ammonium, einem metallähnlichen Stoffe, zu werden vermag, so liegt ebenso gut die Möglichkeit vor, dass dieses Ammonium sich mit Sauerstoff zu einem Oxyde, dem Ammoniumoxyde, NH_4O , zu vereinigen vermöge, dessen basische Natur ebenso ausgebildet wäre, wie die des Natrons oder Kalis und welches sich von diesen Oxyden im Wesentlichen nur dadurch unterscheiden würde, dass das darin enthaltene Metall kein einfacher Körper wäre, sondern ein zusammengesetzter, aber sich wie ein einfacher verhaltender.

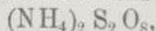
Nimmt man die Existenz eines solchen Ammoniumoxydes an, so ist dieses im kaustischen Ammoniak enthalten und es würde sich überall da, wo Ammoniak mit Wasser oder den Elementen zusammenkommt, Ammoniumoxyd bilden.

NH_3 und HO würden sich umsetzen zu:



Der Ammoniakliquor wäre demnach eine Auflösung von Ammoniumhydroxyd $(\text{NH}_4)\text{HO}_2$ oder $(\text{NH}_4)\text{O}, \text{HO}$, d. h. Ammoniumoxydhydrat in Wasser.

2NH_3 und $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ würden sich umsetzen in:



d. h. zu schwefelsaurem Ammonium.

Wo Ammoniak endlich mit Wasserstoffsäuren in Wechselwirkung träte, vereinigte sich der Wasserstoff der letzteren mit dem Ammoniak

zu Ammonium und dieses mit den Salzbildnern zu einem Haloidsalz: NH_3 und HCl gäben daher $(\text{NH}_4)\text{Cl}$, d. h. Chlorammonium.

Nach dieser Theorie, welche unter dem Namen der Ammoniumtheorie bekannt ist, wären die Ammoniaksalze Ammoniumsalze.

Bei der Ammoniumtheorie handelt es sich nicht um die Zahl, das Gewichtsverhältniss oder die Qualität der Elemente der betreffenden Verbindungen, sondern einfach um die Art, wie man sich diese Elemente gruppirt denkt; die Theorie führt nur zur Annahme zusammengesetzter Körper, die sich wie einfache verhalten und der Zweck derselben ist, eine Consequenz der Anschauung in der Betrachtung, in ihren Eigenschaften sich sehr ähnlicher Verbindungen.

Es ist aber nicht zu verkennen, dass die Annahme eines Metalls, welches ein zusammengesetzter und aus zwei Metalloiden bestehender Körper wäre, eine Anomalie ist und dass durch selbe die Einfachheit der übrigen Metalle, wenn man consequent sein will, gewissermaassen in Frage gestellt wird. Wir werden aber später in der organischen Chemie sehen, dass das Ammonium, welches als zusammengesetzter, sich wie ein einfacher verhaltender Körper, in der anorganischen Chemie eine Anomalie ist, in der Constitution organischer Körper eine sehr mächtige Stütze findet, denn bei diesen wird die Anomalie, dass sich zusammengesetzte Körper wie einfache verhalten, zur Regel und wir werden dort eine Menge solcher Körper, sogenannte zusammengesetzte Radicale, kennen lernen. Zu den organischen Körpern und namentlich zu einer gewissen Classe derselben, stehen das Ammoniak und Ammonium in einer sehr nahen und merkwürdigen Beziehung, auf die wir am geeigneten Orte zurückkommen werden.

Zur übersichtlichen Erläuterung der obigen Theorien lassen wir eine Gegenüberstellung der Formeln einiger Ammoniakverbindungen nach der Ammoniak- und Ammoniumtheorie folgen:

| | |
|--|---------------------------------------|
| NH_3, HO | $(\text{NH}_4)\text{O}$ |
| Ammoniak, | Ammoniumoxyd, |
| | $(\text{NH}_4)\text{HO}_2$ |
| | Ammoniumhydroxyd, |
| | Ammoniakliquor, |
| $2\text{NH}_3, \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ | $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ |
| Schwefelsaures Ammoniak, | Schwefelsaures Ammoniumoxyd, |
| $\text{NH}_3, \text{HNO}_6$ | $(\text{NH}_4)\text{NO}_6$ |
| Salpetersaures Ammoniak, | Salpetersaures Ammoniumoxyd, |
| NH_3, HCl | $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ |
| Chlorwasserstoffsäures Ammoniak, | Chlorammonium, |
| NH_3, HS | $(\text{NH}_4)\text{S}$ |
| Schwefelwasserstoff-Ammoniak, | Schwefelammonium |

u. s. w.

Alle Ammoniaksalze mit Säurestoffensäuren sind Ammoniumsalze.

Die Theorie des Ammoniums wird durch die zusammengesetzten Radicale der organischen Chemie gestützt.

Schematische Zusammensetzung der Formeln.

Geschichtliches. Die Ammoniumtheorie wurde von Berzelius entwickelt, nachdem sie bereits früher von Ampère versucht war.

Ammonium- oder Ammoniaksalze.

Ammoniak-
salze.

Alle Ammoniaksalze verflüchtigen sich in der Hitze entweder unzersetzt, oder unter Zersetzung. Sie sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, krystallisirbar, schmecken salzig-stechend und lösen sich leicht in Wasser. Viele verlieren beim Abdampfen ihrer wässerigen Lösung, einige schon beim blossen Liegen an der Luft, einen Theil ihres Ammoniaks. Mit den Alkalien und anderen Metalloxyden stark basischen Charakters zusammengerieben oder erwärmt, entwickeln sie Ammoniak, erkennbar am Geruch und an der Bräunung von darüber gehaltenem Curcumapapier, sowie an der Eigenschaft, mit einer, in Gestalt eines Tropfens an einem Glasstabe, darüber gehaltenen flüchtigen Säure weisse Nebel zu bilden. Sie sind mit den Kalisalzen isomorph. Die Ammoniaksalze haben grosse Neigung mit anderen Sauerstoffsalzen Doppelsalze zu bilden. Platinchlorid fällt daraus einen gelben Niederschlag von Ammonium-Platinchlorid.

Die Ammoniaksalze finden sich in der Natur ziemlich verbreitet, so in der Luft, im Schnee- und Regenwasser, im Seewasser, gewissen Mineralwässern, im Steinsalz gewisser Salinen, in der Dammerde und überall da, wo stickstoffhaltige thierische Stoffe: Leichen, Excremente, in Fäulnis und Verwesung übergehen. Ueber die Bildungsweisen der Ammoniaksalze vergl. die Bildung des Ammoniaks (S. 152). Eine sehr gewöhnliche Bildungsweise des Ammoniaks in Form von kohlensaurem Ammoniak ist die trockene Destillation stickstoffhaltiger thierischer Stoffe und die Fäulnis des Harns. Die wichtigeren Ammoniaksalze sind folgende:

Kohlen-
saurer
Ammonium.

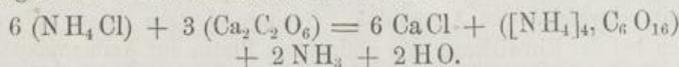
Kohlensaures Ammonium. Ammoniumsescquicarbonat. Anderthalb kohlensaures Ammoniak: $2 ([NH_4]_2 C_2 O_6)$, $C_2 O_4$ oder $2 ([NH_4]_2 C O_3)$, $C O_2$ oder $2 NH_4 O, C_2 O_6$. Weisse, durchscheinende, an der Luft leicht verwitternde und undurchsichtig werdende, nach Ammoniak riechende Krystallmasse, schon bei gelinder Wärme sich vollständig und unzerzetzt verflüchtigend. In Wasser leicht löslich. An der Luft oder in schlecht verwahrten Gefässen verwandelt es sich unter Verlust von Ammoniak in zweifach-kohlensaures Ammoniak oder saures kohlensaures Ammonium ($NH_4 H, C_2 O_6$), grosse, farblose, rhombische Prismen.

Das anderthalb kohlen saure Ammonium ist das kohlen saure Ammoniak des Handels und der Pharmacie (*Ammonium carbonicum*), und wird unrein durch trockene Destillation von stickstoffhaltigen Thierstoffen: Horn, Klauen, Hufen, Lederabfällen, gewonnen. Das so gewonnene durch brenzliche Oele verunreinigte Salz führt in der Pharmacie die Namen: *Sal cornu cervi volatile*, Hirschhornsalz, oder *Ammonium carbonicum pyro-oleosum* und wird zu ärztlichen Zwecken auch wohl

Sal cornu
cervi vo-
latile.

künstlich durch Vermischen von reinem kohlen-saurem Ammonium und brenzlichem Thieröl bereitet.

Rein erhält man das kohlen-saure Ammonium durch Sublimation eines Gemenges von 1 Thl. Chlorammonium und 2 Thln. kohlen-saurem Kalk:



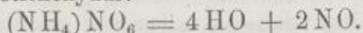
Auch durch Sublimation von schwefelsaurem Ammonium und kohlen-saurem Kalk und durch Destillation von gefaultem Harn kann man kohlen-saures Ammoniak gewinnen.

Schwefelsaures Ammonium. Ammoniumsulfat. Schwefel-saures Ammoniak: $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2 \text{O}_8$ oder $(\text{NH}_4)_2 \text{S} \Theta_4$ oder $2 \text{NH}_4 \text{O}, \text{S}_2 \text{O}_6$. Mit denen des schwefelsauren Kalis isomorphe, farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Beim Erhitzen verwandelt es sich in schwefligsaures Ammonium: $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2 \text{O}_6$, welches sublimirt, während Wasser und Stickstoff entweichen. Durch Zusatz von eben so viel Schwefelsäure, als es bereits enthält, kann das schwefelsaure Ammonium in das saure Salz: $(\text{NH}_4) \text{H} \text{S}_2 \text{O}_8$, verwandelt werden. Man erhält das schwefelsaure Ammonium durch Sättigen von Ammoniak mit Schwefelsäure, im Grossen fabrikmässig durch Sublimation von kohlen-saurem Ammonium mit schwefelsaurem Kalk, oder auch als Nebenproduct bei der Leuchtgasbereitung aus Steinkohlen, indem man das viel Ammoniak enthaltende Leuchtgas behufs der Reinigung durch Schwefelsäure leitet.

Schwefel-saures Ammonium.

Salpetersaures Ammonium. Ammoniumnitrat. Salpeter-saures Ammoniak: $(\text{NH}_4) \text{NO}_6$ oder $(\text{NH}_4) \text{N} \Theta_3$ oder $\text{NH}_4 \text{O}, \text{NO}_5$. Lange, farblose, sechsseitige Säulen von stechend scharfem Geschmack, in Wasser sehr leicht löslich und schon beim Liegen an der Luft feucht werdend. Bei der Auflösung dieses Salzes in Wasser entsteht beträchtliche Kälte, daher es zu Kältemischungen Anwendung findet. Beim Erwärmen schmilzt es leicht und zerfällt bei fortgesetztem Erhitzen gerade auf in Wasser und Stickoxydul:

Salpeter-saures Ammonium.



Man wendet es daher zur Darstellung des Stickoxydulgases an.

Auf Kohle geworfen verpufft es mit röthlicher Flamme, daher der Name *Nitrum flammans*.

Dieses Salz findet sich in geringer Menge im Regenwasser. Man erhält es durch Sättigen von kohlen-saurem Ammoniak mit Salpetersäure und Abdampfen zur Krystallisation, auch durch Einwirkung von activem Sauerstoff auf Ammoniak.

Salpetrigsaures Ammonium. Ammoniumnitrit. Salpetrigsaures Ammoniak: $(\text{NH}_4) \text{NO}_4$ oder $(\text{NH}_4) \text{N} \Theta_2$ oder $\text{NH}_4 \text{O}, \text{NO}_3$. Undeutlich krystallisirte Salzmasse, die luftbeständig ist; beim Erhitzen zerfällt das Salz in Wasser und Stickstoffgas:

Salpetrig-saures Ammonium.



Dieselbe Zersetzung erleidet die wässrige Lösung des Salzes, wenn sie bis auf 50° C. erhitzt wird.

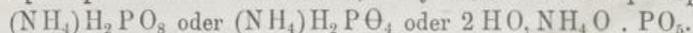
Man erhält dieses Salz durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Salmiak und Wasser, oder durch Zerlegung von salpetrigsaurem Blei mit schwefelsaurem Ammoniak. Geringe Mengen dieses Salzes bilden sich bei der Einwirkung von glühendem Platin auf Ammoniakdämpfe, wenn man Platinmohr mit Ammoniak benetzt, bei der Einwirkung von Kupfer und Luft auf Ammoniak, endlich bei der Verbrennung des Wasserstoffs und aller organischen Körper im Sauerstoffgase und in der atmosphärischen Luft, bei der langsamen Oxydation des Phosphors in der Luft, ja sogar beim blossen Verdampfen des Wassers an der Luft scheinen sich Spuren dieser Verbindung zu bilden ($4\text{HO} + 2\text{N} = \text{NH}_4\text{NO}_4$).

Phosphor-
saurer Am-
monium.

Phosphorsaures Ammonium. Die Phosphorsäure verbindet sich mit Ammonium in mehreren Verhältnissen. Die wichtigste dieser Verbindungen ist das dem gewöhnlichen phosphorsaurer Natrium entsprechende Salz Hydro-diammoniumphosphat:



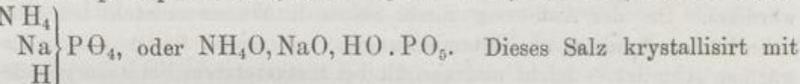
Grosse, klare, monoklinometrische Krystalle, in Wasser leicht löslich und in der Hitze sich in sich verflüchtigendes Ammoniak und zurückbleibende Phosphorsäure zersetzend. Setzt man zu einer Lösung des Salzes noch so viel Phosphorsäure, als es bereits enthält, so krystallisirt das saure phosphorsaure Ammonium, Dihydro-ammoniumphosphat:



Beide Salze sind den entsprechenden Kalisalzen isomorph.

Phosphor-
saurer
Natrium-
Ammonium.

Phosphorsaures Natrium-Ammonium, Hydro-natrium-ammoniumphosphat: $\text{NH}_4\text{NaHPO}_8$ oder $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4$ übersichtlicher



8 Aeq. Krystallwasser in wohlausgebildeten, glänzenden, monoklinometrischen Krystallen. Beim Erwärmen verliert es sein sämtliches Krystallwasser, dann sein Ammoniak und Wasser, so dass metaphosphorsaures Natrium zurückbleibt. Man kann dieses Salz durch Abdampfen von gefaultem Harn gewinnen, in dem es in reichlicher Menge enthalten ist; auch aus einem Gemische der Lösungen von phosphorsaurem Natron und Salmiak krystallisirt es.

Phosphor-
salz.

Es wird in der analytischen Chemie unter dem Namen Phosphorsalz zu Löthrohrversuchen angewendet.

Haloidsalze des Ammoniums.

Haloidsalze
des Am-
moniums.

Ihr allgemeiner Charakter ist der der Ammoniaksalze überhaupt. Sie sind farblos, krystallisiren in Würfeln oder Octaëdern, und sind un-

zersetzt flüchtig. Sie haben einen stechend salzigen Geschmack. Starke Basen machen daraus das Ammoniak frei. Das wichtigste von den Haloidsalzen des Ammoniaks ist das

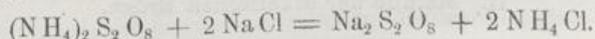
Chlorammonium. Syn. Salmiak. Salzsaures Ammoniak: Chlorammonium.
(NH₄)Cl. So wie der Salmiak in den Handel kommt, stellt er entweder ein weisses Krystallpulver, oder durch Sublimation erhalten, runde, durchscheinende, zähe weisse Kuchen von faserig krystallinischem Gefüge dar. Er krystallisirt in Octaëdern, die gewöhnlich faserig aneinandergereiht sind, wodurch das faserige Gefüge und die schwere Pulverisirbarkeit der Salmiakkuchen bedingt ist.

Der Salmiak schmeckt scharf, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in Würfeln und Octaëdern. Beim Erhitzen verflüchtigt er sich vollständig und unzersetzt, ohne zu schmelzen und kann daher durch Sublimation gereinigt werden; stark erhitzt, zerfällt sein Dampf in Salzsäure- und Ammoniakdampf, welche sich aber beim Sinken der Temperatur wieder zu Chlorammonium verbinden (Dissociation).

Das Chlorammonium ist bisher nur selten im Mineralreiche als vulcanisches Sublimat auf der Oberfläche und in den Spalten und Höhlungen der Laven gefunden. Auch in einigen thierischen Se- und Excreten, so im Speichel, den Thränen, dem Harn, im Magensaft der Wiederkäuer sind geringe Mengen davon gefunden.

Wegen der technischen Wichtigkeit des Salmiaks — derselbe ist ein geschätztes Arzneimittel, dient zur Bereitung des kaustischen Ammoniaks (daher der ältere Name Salmiakgeist für letzteres Präparat), des kohlen-sauren Ammoniaks, findet in der Färberei Anwendung u. dgl. m. — wird derselbe gegenwärtig im grossen Maassstabe fabrikmässig dargestellt.

Früher wurde aller Salmiak aus Egypten bezogen, wo er aus dem durch die Verbrennung von getrocknetem Kameelmist erhaltenen Russ, der sehr reich an kohlen-saurem Ammoniak ist, gewonnen wurde. Gegenwärtig aber wird der Salmiak in Europa bereitet und zwar gewöhnlich aus dem durch trockene Destillation von Thierstoffen erhaltenen kohlen-sauren Ammoniak durch Sättigung desselben mit Chlorwasserstoffsäure, Abdampfen und Sublimiren, oder auch als Nebenproduct in den Leuchtgasfabriken, indem man das an Ammoniak reiche Gas durch Salzsäure leitet, endlich auch wohl durch Ueberführung des schwefelsauren Ammoniaks in Salmiak, indem man ersteres mit Kochsalz versetzt und sublimirt. Es sublimirt Salmiak und schwefelsaures Natron bleibt im Rückstand:



Verbindungen des Ammoniums mit Schwefel.

Schwefel-
ammonium.

Schwefelammonium: NH_4S oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Diese dem Einfach-Schwefelkalium correspondirende Verbindung stellt farblose, nadelförmige Krystalle von alkalischer Reaction dar, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zersetzen, indem sie einen Theil ihres Ammoniaks verlieren.

In Lösung erhält man das Schwefelammonium, wenn man wässriges kaustisches Ammoniak in zwei gleiche Theile theilt, den einen mit Schwefelwasserstoffgas sättigt und dann den andern hinzufügt. In Krystallen erhält man die Verbindung, wenn man 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas mit etwas mehr wie 2 Vol. Ammoniakgas bei sehr niedriger Temperatur (-18°C .) vermischt.

Ammo-
niumsulf-
hydrat.

Ammoniumhydrosulfür: Ammoniumsulfhydrat: $(\text{NH}_4)\text{HS}_2$ oder $(\text{NH}_4)\text{HS}$ oder $\text{NH}_4\text{S}, \text{HS}$. Farblose, sehr flüchtige, durchdringend nach Schwefelwasserstoff und Ammoniak riechende, an der Luft sich rasch gelb färbende Krystalle, in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung ist anfangs farblos, färbt sich aber an der Luft ebenfalls rasch gelb. Sehr starke Sulfobase.

Man erhält das Ammoniumhydrosulfür in Krystallen durch Vereinigung von gleichen Volumina Ammoniak- und Schwefelwasserstoffgas bei starker Abkühlung, oder wenn man durch eine Lösung von Ammoniak in wasserfreiem Alkohol trockenes Schwefelwasserstoffgas leitet. In Lösung erhält man diese Verbindung, wenn man kaustischen Ammoniakliquor mit Schwefelwasserstoffgas sättigt. Die so erhaltene Lösung ist es, die unter dem Namen Schwefelammonium in der analytischen Chemie eine häufige Anwendung findet und zur Erkennung und Scheidung der Metalle unentbehrlich ist.

Digerirt man Sulfide oder elektronegative Schwefelmetalle mit Ammoniumhydrosulfür (Schwefelammonium der Laboratorien), so bilden sich Sulfosalze.

II. Metalle der alkalischen Erden.

Baryum, Ba. Strontium, Sr. Calcium, Ca. Magnesium, Mg.

Allgemeiner
Charakter
der Metalle
deralka-
lischen
Erden.

Allgemeiner Charakter. Von ausgezeichnetem Metallglanze, goldgelb oder weiss, bei gewöhnlicher Temperatur hart, ductil, können zu Drähten ausgezogen und zu Blättchen ausgeschlagen werden, lassen sich feilen und schmelzen erst in der Rothglühhitze. Schwerer wie

Wasser (specif. Gew. 1,57 bis 2,5), laufen an feuchter Luft an, halten sich aber in trockener ziemlich unverändert. Das Wasser zersetzen sie schon bei gewöhnlicher Temperatur (Magnesium erst bei 30°C.) unter heftiger Wasserstoffgasentwicklung. An der Luft erhitzt, verbrennen sie mit glänzendem Lichte zu Oxyden, auch mit Chlor und Schwefel vereinigen sie sich beim Erwärmen unter Feuererscheinung.

Die Oxyde dieser Metalle heissen alkalische Erden und zwar weil sie in ihren Eigenschaften sich einerseits den Alkalien, andererseits aber den eigentlichen Erden (Oxyde der Metalle der nächsten Gruppe) anschliessen. Sie sind starke Salzbasen und vereinigen sich mit Wasser unmittelbar zu Hydroxyden oder Hydraten, den kaustischen alkalischen Erden. Diese haben einen ätzenden laugenhaften Geschmack, der aber weniger ausgesprochen ist, wie bei den kaustischen Alkalien und sind in Wasser, wengleich schwieriger wie die Hydrate der Alkalien, löslich (Magnesiumhydroxyd beinahe unlöslich). Die Lösungen reagiren alkalisch. Die Hydrate der alkalischen Erden sind bei gewöhnlichen Hitzegraden feuerbeständig und verlieren in der Glühhitze ihr Wasser nicht. Sie ziehen aus der Luft Kohlensäure an. Die Salze der alkalischen Erden sind nur zum Theil in Wasser löslich. Die neutralen kohlen-sauren und phosphorsauren Salze sind in Wasser unlöslich, es werden daher die löslichen Salze durch phosphorsaure und kohlen-saure Alkalien gefällt.

Die Oxyde dieser Metalle heissen alkalische Erden.

Die neuere Theorie betrachtet die Metalle der alkalischen Erden als bivalent oder zweiwerthig, mit welcher Annahme insbesondere die Atomwärme derselben in Uebereinstimmung steht (vgl. S. 391). Demgemäss wären die Atomgewichte derselben doppelt so gross wie ihre Aequivalentgewichte. Allein die Durchführung der Bivalenz dieser Metalle in den Formeln ihrer Salze stösst auf Schwierigkeiten bei den Salzen einbasischer Säuren, so namentlich der Salpetersäure. Wir werden daher in Nachfolgendem uns vorzugsweise der Aequivalentformeln bedienen.

B a r y u m .

Symbol Ba. Aequivalentgewicht = 68,5. Atomgewicht = Ba^{II} = 137.
 Specifisches Gewicht: nicht bestimmt.

Das Baryum ist noch wenig gekannt. Es wurde bisher nur in Gestalt eines gelben, metallglänzenden Pulvers erhalten, welches sich an der Luft rasch oxydirt und das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Bildet mit Platin eine gelbe spröde Legirung.

Eigen-schaften.

Vorkommen. Findet sich als solches in der Natur nicht. Von dem Vorkommen seiner Verbindungen wird bei diesen die Rede sein.

Vorkommen.

Darstellung. Darstellung. Wurde bisher nur auf elektrolytischem Wege aus Chlorbaryum von Bunsen und Matthiessen erhalten. Die Verbindungen des Baryums sind durch ein sehr bedeutendes spezifisches Gewicht ausgezeichnet, woher auch (von βαρύς, schwer) der Name Baryum und Baryt abgeleitet ist.

Verbindungen des Baryums.

Baryum und Sauerstoff.

Verbindungen des Baryums.

Es sind zwei Oxyde des Baryums bekannt:

| | Baryum | Sauerstoff. |
|--|--------|-------------|
| BaO = Baryumoxyd | 68,5 | : 8 |
| BaO ₂ = Baryumsuperoxyd | 68,5 | : 16 |

Baryumoxyd.

Syn. Baryt.

| BaO | Ba ^{II} O |
|---------------------------|-------------------------------|
| Äquivalentgewichtsformel. | Atomistische Molekularformel. |

Äquivalentgewicht = 76,5. Molekulargewicht = 153,0.

Baryumoxyd.

Grauweiße, zerreibliche, erdige Masse von ätzendem Geschmack und alkalischer Reaction. In gewöhnlicher Hitze unschmelzbar, viermal so schwer wie Wasser. Verbindet sich mit Wasser unmittelbar und unter heftiger Erhitzung zu Baryumhydroxyd. Wird in Chlorwasserstoffgas erhitzt glühend unter Bildung von Chlorbaryum.

Das Baryumoxyd findet sich als solches in der Natur nicht, sondern wird durch Glühen des salpetersauren Baryumoxydes erhalten.

Baryumhydroxyd.

Baryumoxyhydrat.

Barythydrat, Aetzbaryt, kaustischer Baryt.

| BaHO ₂ oder BaO, HO | Ba ^{II} H ₂ O ₂ |
|--------------------------------|--|
| Äquivalentgewichtsformel. | Atomistische Molekularformel. |

Äquivalentgewicht = 85,5. Molekulargewicht = 171.

Barythydrat.

Baryumoxyd mit Wasser befeuchtet, verbindet sich damit unter sehr starker Erhitzung und zerfällt dabei zu einem weissen Pulver, dem Baryumhydroxyd. Dasselbe schmilzt in gelinder Glühhitze und zieht aus der Luft Kohlensäure an, indem sich kohlensaurer Baryt bildet. Verliert auch durch das heftigste Glühen kein Wasser. In kochendem Wasser ist das Barythydrat leicht löslich. Beim Erkalten der heiss filtrirten

Lösung scheidet sich krystallisirter Aetzbaryt in Blättern oder grossen prismatischen Krystallen mit 10 Aeq. Krystallwasser: $BaHO_2 + 10 aq.$ ab. Beim Erhitzen verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser und verwandeln sich dadurch in das pulverförmige.

Die Auflösung des Baryumhydroxyds in Wasser führt den Namen Barytwasser. Sie reagirt und schmeckt alkalisch und überzieht sich an der Luft mit einem weissen Häutchen von kohlenurem Baryt, indem sie aus der Luft Kohlensäure anzieht, welche sich mit dem Baryt zu unlöslichem kohlenurem Baryt vereinigt. Auf diese Weise wird durch blosses Stehen an der Luft aus der Lösung allmählich aller Baryt als kohlenurem Baryt niedergeschlagen.

Darstellung. Das Baryumhydroxyd erhält man durch Befeuchten Darstellung des Baryumoxyds mit Wasser, gewöhnlich aber aus dem schwefelsauren Baryt, indem man diesen durch Glühen mit Kohle, die als Reduktionsmittel wirkt, in Schwefelbaryum verwandelt:



und die Lösung des letzteren in Wasser mit Kupferoxyd kocht, wobei sich Schwefelkupfer bildet, welches sich als unlöslich abscheidet, während das Baryumhydroxyd sich beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung in Krystallen abscheidet: ($BaS + CuO + HO = BaHO_2 + CuS$). Am einfachsten erhält man den Aetzbaryt durch starkes Glühen eines Gemenges von kohlenurem Baryt, Kohle und Stärkekleister und Auskochen der Masse mit Wasser.

Barymsuperoxyd.

BaO_2
Aequivalentgewichtsformel.

Aequivalentgewicht = 84,5.

$Ba''O_2$
Atomistische Molekularformel.

Molekulargewicht = 169.

Graue, erdige Masse, mit Wasser zu einem Hydrat zerfallend. Beim Erhitzen verliert es einen Theil seines Sauerstoffs und verwandelt sich in Baryumoxyd. Auch beim Kochen mit Wasser verliert es Sauerstoff und wird in Baryumhydroxyd verwandelt. Mit verdünnten Säuren liefert es Barytsalze und Wasserstoffsuperoxyd (vergl. S. 112):



Hierauf beruht die Darstellung des Wasserstoffsuperoxydes.

Behandelt man es mit Schwefelsäure in der Kälte, so entwickelt sich Sauerstoff von ozonähnlichem Geruch, welcher auch Jodkalium-Stärkekleister bläut, sich aber von Ozon in mehrfachen Punkten, so namentlich durch seinen ekelerregenden Geruch, sowie auch dadurch unterscheiden soll, dass er mit Wasser geschüttelt, Wasserstoffsuperoxyd bildet, während der ozonähnliche Geruch verschwindet. Diesen Sauerstoff hielten Schönbein und Meissner für die positiv-active Modification des Sauerstoffs: Antozon (vergl. S. 357).

Man erhält das Baryumsuperoxyd durch gelindes Glühen von reinem Baryumoxyd im Sauerstoffgase.

Verbindungen des Baryums mit Oxysäuren.

Baryum- oder Barytsalze.

Barytsalze.

Die Barytsalze sind meist in Wasser unlöslich, lösen sich aber alle, mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts, in verdünnter Salz- und Salpetersäure auf. Sie sind farblos, besitzen alle ein sehr bedeutendes specifisches Gewicht und werden beim Glühen meist zerlegt. Die löslichen Barytsalze sind giftig; einige davon ertheilen der Weingeistflamme eine gelbgrüne Färbung. Ihr Flammenspectrum ist sehr complicirt, charakteristisch sind eine orange ε und mehrere grüne Linien, von denen namentlich die Linien α und β in der Nähe der Fraunhofer'schen Linie E besonders intensiv sind. Vergl. die Spectraltafel.

Die löslichen Barytsalze sind giftig.

Im Mineralreiche finden sich Barytsalze in einigen Mineralien und geringe Mengen davon in gewissen Mineralwässern. Neuerlich hat man Barytsalze spurenweise auch in Pflanzenaschen aufgefunden.

Die wichtigeren Barytsalze sind folgende:

Kohlensaurer Baryt.

Kohlensaures Baryum. Kohlensaurer Baryt. Baryumcarbonat: $Ba_2C_2O_6$ oder $Ba''C\Theta_3$ oder $2BaO, C_2O_4$. Künstlich durch Fällung eines löslichen Barytsalzes mit kohlensaurem Natron dargestellt, weisses, amorphes, erdiges, geschmack- und geruchloses Pulver. Verliert beim heftigen Glühen die Kohlensäure, löst sich nicht in Wasser, wohl aber in kohlensäurehaltigem, als saurer kohlensaurer Baryt. Ist giftig. Findet sich im Mineralreiche krystallisirt als Witherit (Kernform: gerade Rhombensäule).

Findet sich im Mineralreiche als Witherit.

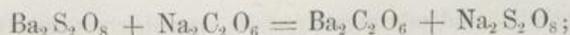
Schwefelsaurer Baryt.

Schwefelsaures Baryum. Schwefelsaurer Baryt. Baryumsulfat: $Ba_2S_2O_8$ oder $Ba''S\Theta_4$ oder $2BaO, S_2O_6$. Künstlich durch Fällung eines löslichen Barytsalzes mit Schwefelsäure dargestellt, weisses, erdiges, sehr schweres, geschmack- und geruchloses Pulver, beinahe vollkommen unlöslich in Wasser und in Säuren. Wegen der Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts werden auch die kleinsten Mengen von Schwefelsäure in einer Flüssigkeit durch Barytsalze angezeigt, indem sich schwefelsaurer Baryt bildet und als Niederschlag abscheidet. Man benutzt daher lösliche Barytsalze in der analytischen Chemie zur Entdeckung der Schwefelsäure und umgekehrt Schwefelsäure und lösliche schwefelsaure Salze zur Entdeckung des Baryts.

Findet sich im Mineralreiche als Schwerspath.

Im Mineralreiche findet sich der schwefelsaure Baryt krystallisirt als Schwerspath in gewöhnlich sehr grossen, wohlausgebildeten Krystallen des rhombischen Systems. Specifisches Gewicht 4,3 bis 4,5.

Durch Glühen mit Kohle, Kohlenoxyd oder Wasserstoff wird der schwefelsaure Baryt zu Schwefelbaryum reducirt, durch Glühen mit kohlensauren Alkalien geht er in kohlensauren Baryt über:



weniger vollständig erfolgt diese Umsetzung durch Kochen mit den Lösungen kohlenaurer Alkalien.

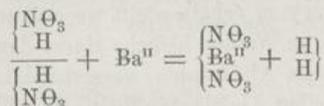
Der schwefelsaure Baryt wird gegenwärtig in grosser Menge als weisse Farbe unter dem Namen Pergamentweiss oder „blanc fixe“ in den Handel gebracht und in der Papier- und Cartonfabrikation u. a. m. verwendet.

Salpetersaures Baryum. Baryumnitrat. Salpetersaurer Baryt: BaNO_6 oder BaO, NO_5 . Salpetersaurer Baryt.

Wollte man seine Formel der Bivalenz des Metalls und den neuen Theorien gemäss schreiben, so kann dies nur unter der Annahme geschehen, dass 1 At. des zweierwerthigen Metalls 2 At. Wasserstoff in 2 Molekülen Salpetersäure ersetzt und dieselben gewissermaassen verankert, was in der Formel:



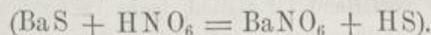
und in dem Schema:



seinen Ausdruck findet.

Weisse, glänzende, in Wasser leicht lösliche octaëdrische Krystalle. In Wasser leicht löslich, ist er in Säuren und säurehaltigem Wasser viel weniger löslich, in Salpetersäure beinahe ganz unlöslich. Aus der wässrigen Lösung des salpetersauren Baryts wird derselbe daher durch Zusatz von Salpetersäure als krystallinisches Pulver gefällt. Durch Glühen verwandelt er sich in Baryumoxyd, indem die Salpetersäure ausgetrieben wird. Sehr giftig.

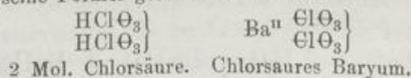
Wird erhalten durch Sättigen von kohlensaurem Baryt mit Salpetersäure, oder durch Zersetzung des Schwefelbaryums mit Salpetersäure:



Phosphorsaures Baryum. Phosphorsaurer Baryt. Baryumphosphat: Ba_2HPO_8 oder $\text{Ba}^{\text{II}}\text{HP}\Theta_4$ oder $2\text{BaO}, \text{HO.P}\Theta_5$. Dieses Salz erhält man durch Fällung eines löslichen Barytsalzes mit gewöhnlichem phosphorsauren Natron als weissen, schweren krystallinischen Niederschlag. In Wasser unlöslich, in Salz- und Salpetersäure aber löslich. Phosphorsaurer Baryt.

Chlorsaures Baryum. Baryumchlorat. Chlorsaurer Baryt: BaClO_6 oder BaO, ClO_5 . Chlorsaurer Baryt.

Dieses Salz bietet, bezüglich der Unterordnung unter die neuen Theorien, dieselbe Schwierigkeit dar, wie der salpetersaure Baryt. Indem man annimmt, dass in demselben der Wasserstoff von 2 Molekülen Chlorsäure durch 1 At. Ba^{II} ersetzt ist, könnte seine Formel geschrieben werden:



Chlorsaurer
Baryt.

Wasserhelle, säulenförmige Krystalle von herbem und stechendem Geschmack, in Wasser leicht löslich, ertheilt den Flammen eine schön grüne Farbe und verpufft mit brennbaren Körpern sehr heftig. Entwickelt beim Erhitzen Sauerstoffgas. Wird am einfachsten durch Sättigung von wässriger Chlorsäure mit Barytwasser oder kohlenurem Baryt erhalten.

Haloidsalze des Baryums.

Haloid-
salze des
Baryums.

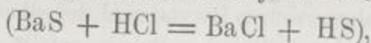
Sie zeigen den allgemeinen Charakter der Haloidmetalle. Das Fluorbaryum ist in Wasser unlöslich. Das wichtigste von den Haloidsalzen des Baryums ist das

Wasser-
freies Chlor-
baryum.

Chlorbaryum: $BaCl$ oder $Ba^{II}Cl_2$. In wasserfreiem Zustande, wie man diese Verbindung durch Glühen von Baryumoxyd in Chlorgas, oder von Baryumoxyd in Chlorwasserstoffgas, oder endlich durch Erhitzen von wasserhaltigem Chlorbaryum erhält, stellt sie eine weisse, in starker Rothglühhitze schmelzende, in Wasser lösliche Masse dar. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt beim Abdampfen wasserhaltiges Chlorbaryum: $BaCl + 2 aq.$, in wasserhellen, luftbeständigen rhombischen Tafeln. Ist in Salzsäure unlöslich, besitzt einen bitterscharfen, ekel- und brechenerregernden Geschmack und ist sehr giftig.

Wasser-
haltiges
Chlor-
baryum:
 $BaCl + 2 aq.$

Das krystallisirte Chlorbaryum erhält man am einfachsten durch Sättigung einer Auflösung von Schwefelbaryum mit Salzsäure:



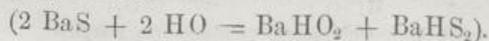
und Abdampfen zur Krystallisation.

Kieselfluor-
baryum.

Kieselfluorbaryum: $BaFl$, $SiFl_2$ oder $Ba^{II}Fl_2, 2(SiFl_2)$. Krystallinisches Pulver, sehr wenig löslich und beim Glühen in Fluorkieselgas und Fluorbaryum zerfallend. Entsteht beim Vermischen eines gelösten Barytsalzes mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Auf diesem Verhalten der letzteren Säure gegen Barytsalze beruht die Unterscheidung des Baryts von Strontian.

Verbindungen des Baryums mit Schwefel.

Einfach-Schwefelbaryum: BaS oder $Ba^{II}S$, erhält man, wie bereits oben erwähnt, durch Reduction von schwefelsaurem Baryt mit Kohle. Es bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung des Aetzbaryts, des salpetersauren Baryts und des Chlorbaryums. Grauweisse, krystallinisch-körnige Masse, die mit Wasser in Baryumhydroxyd und Baryumhydro-sulfür oder Baryumsulphhydrat: $\frac{1}{2}BaHS_2$ oder BaS, HS , nach den neuen Theorien $Ba^{II}H_2S_2$, zerfällt:



Die Polysulfurete des Baryums, d. h. die höheren Schwefelungsstufen erhält man durch Kochen von Schwefel mit Einfach-Schwefelbaryum.

S t r o n t i u m.

Symb. Sr. Aequivalentgewicht = 43,75. Atomgewicht $Sr^{II} = 87,5$.
Specif. Gewicht 2,542.

Das Strontium ist ein schön goldgelbes Metall von vollkommenem Metallglanz, härter wie Blei, ductil, von hackig-körnigem Bruch. Schmilzt in der Rothgluth, entzündet sich an der Luft erhitzt, wobei es anfänglich kupferroth wird und verbrennt mit glänzendem Lichte zu Strontiumoxyd. Hält sich an trockener Luft lange unverändert, zersetzt aber das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter stürmischer Wasserstoffgasentwicklung und verbrennt in Chlorgas, Jod-, Brom- und Schwefeldampf. In verdünnten Säuren oxydirt es sich, wird aber von rauchender Salpetersäure beinahe nicht angegriffen.

Eigen-
schaften.

Vorkommen. Das Strontium findet sich als solches, d. h. gediegen, in der Natur nicht.

Vorkom-
men.

Darstellung. Wurde bisher noch auf keinem anderen Wege als durch elektrolytische Zerlegung des Chlorstrontiums dargestellt.

Darstellung.

Geschichtliches. Das Strontiummetall im reinen Zustande wurde zuerst von Bunsen und Matthiessen 1855 dargestellt, nachdem bereits 1807 H. Davy Baryum und Strontium aus ihren Oxyden durch Elektrolyse, aber nicht rein, abgeschieden hatte. Die Eigenschaften des reinen Metalls wurden daher erst durch Bunsen und Matthiessen festgestellt. Das Oxyd des Strontiums wurde als ein eigenthümliches 1793 von Klaproth und Hope erkannt.

Geschicht-
liches.

Verbindungen des Strontiums.

Das Strontium verhält sich zum Baryum, wie das Natrium zum Kalium. Die Verbindungen des Strontiums zeigen nämlich die grösste Uebereinstimmung mit denen des Baryums, nicht allein mit Bezug auf ihre Zusammensetzung, sondern auch in ihren Eigenschaften.

Verbindun-
gen des
Strontiums.

Das Strontiumoxyd, SrO , $Sr^{II}O$, gewöhnlich Strontian geheissen (von Strontian, einem Dorfe in Schottland, dem Hauptfundorte des Strontians, so benannt), besitzt beinahe dieselben Eigenschaften und wird auf gleiche Weise dargestellt, wie das Baryumoxyd. Es findet sich als solches ebenso wenig wie das Baryumoxyd in der Natur, wohl aber, wie auch letzteres, in Verbindung mit Säuren.

Strontium-
oxyd.

Das Strontiumsuperoxyd, SrO_2 , $Sr^{II}O_2$, verhält sich ebenfalls vollkommen analog dem Baryumsuperoxyd.

Strontium-
superoxyd.

Verbindungen des Strontiums mit Oxysäuren.
Strontium- oder Strontiansalze.

Strontian-
salze.

Ihr allgemeiner Charakter ist der der Barytsalze. Wie letztere werden sie aus ihren Auflösungen durch Schwefelsäure und schwefelsaure Salze gefällt. Von den Barytsalzen unterscheiden sie sich dadurch, dass sie nicht durch Kieselfluorwasserstoffsäure gefällt werden und dass sie die Flamme des Weingeistes und brennender Körper schön purpurroth färben. Auch werden sie durch eine Auflösung von chromsaurem Kalium nicht gefällt, während neutrale Auflösungen der Barytsalze dadurch gefällt werden. Das Flammenspectrum der Strontiansalze enthält mehrere charakteristische Linien, namentlich eine orange gelbe (α) bei 46 der Scala, mehrere rothe, von welchen eine (γ) bei 32 der Scala, mit der Fraunhofer'schen Linie *C* des Sonnenspectrums zusammenfällt und eine blaue (δ) bei 167 der Scala. (Vergl. die Spectraltafel.) Strontiansalze sind bisher nur im Mineralreiche als Bestandtheil einiger Mineralien und Mineralwässer aufgefunden.

Kohlen-
saurer
Strontian.
Findet sich
im Mineral-
reiche als
Strontianit.

Kohlensaures Strontium. Kohlensaurer Strontian. Strontiumcarbonat: $\text{Sr}_2\text{C}_2\text{O}_6$ oder SrCO_3 oder $2\text{SrO}, \text{C}_2\text{O}_4$. Findet sich in geraden rhombischen Säulen oder krystallinischen Massen von strahliger Textur als Strontianit, ein vorzugsweise bei Strontian in der Grafschaft Argyleshire (Schottland) vorkommendes Mineral.

Künstlich dargestellt ein dem kohlensauren Baryt vollkommen ähnlich weisses Pulver.

Schwefel-
saurer
Strontian.
Findet sich
im Mineral-
reiche als
Cölestin.

Schwefelsaures Strontium. Schwefelsaurer Strontian. Strontiumsulfat: $\text{Sr}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder SrSO_4 oder $2\text{SrO}, \text{S}_2\text{O}_6$. Bildet das unter dem Namen Cölestin bekannte Mineral, welches in ausgezeichnet schönen rhombischen Säulen in Sicilien, aber auch anderwärts vorkommt. Künstlich dargestellt ein weisses, dem schwefelsauren Baryt sehr ähnliches Pulver, welches wie letzteres durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet ist. Doch löst Wasser eine Spur schwefelsauren Strontians auf.

Salpeter-
saurer
Strontian.

Salpetersaures Strontium. Salpetersaurer Strontian. Strontiumnitrat: SrNO_6 oder $\begin{cases} \text{N}\Theta_3 \\ \text{Sr}^{\text{II}} \\ \text{N}\Theta_3 \end{cases}$ oder $\text{S}_2\text{O}, \text{NO}_5$. Grosse

farblose, durchsichtige, in Wasser leicht lösliche reguläre Octaëder; bei niedriger Temperatur aus Auflösungen sich ausscheidend, krystallisirt er in anderer Form mit 5 Aeq. Krystallwasser. Durch Zusatz von Salpetersäure wird er aus seiner wässrigen Lösung gefällt.

Chlorstrontium: SrCl oder $\text{Sr}^{\text{II}}\text{Cl}_2$. Das wasserfreie ist dem wasserfreien Chlorbaryum ähnlich. Das krystallisirte bildet sehr leicht lösliche, an der Luft zerfliessliche Prismen. Es enthält 6 Aeq. Krystallwasser. Es dient zur elektrolytischen Darstellung des Strontiums. Chlorstrontium.

Wegen ihrer Eigenschaft, die Flamme brennender Körper purpurroth zu färben, werden die Strontiansalze, namentlich aber der salpetersaure Strontian, in der Pyrotechnik angewandt. Das sogenannte rothe bengalische Feuer ist ein Gemenge von 56 Thln. salpetersaurem Strontian, 24 Thln. Schwefelblumen und 20 Thln. chlorsaurem Kali. Roths Feuer.

C a l c i u m.

Symb. Ca. Aequivalentgewicht = 20. Atomgewicht Ca^{II} = 40. Specif. Gewicht 1,577.

Eigenschaften. Die Eigenschaften des Calciums stimmen mit denen des Strontiums sehr überein. Es besitzt eine heller gelbe Farbe wie Strontium, etwa wie Glockenmetall, vollkommenen Metallglanz, die Härte des Kalkspaths und einen hackigen, etwas körnigen Bruch. Es ist sehr ductil, lässt sich zu dünnen Platten aushämmern, zu Drähten ausziehen, schneiden und feilen. In trockener Luft hält es sich längere Zeit unverändert, in feuchter bedeckt es sich mit einer Oxydschicht. Es zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Erhitzung, schmilzt in der Rothgluth und oxydirt sich, an der Luft erhitzt, mit lebhafter Feuererscheinung. Auch in Chlor-, Brom- und Jodgas verbrennt es. Von verdünnten Mineralsäuren wird es oxydirt, von concentrirter Salpetersäure aber nicht angegriffen. Eigenschaften.

Vorkommen. Das Calciummetall findet sich als solches in der Natur nicht. Vorkommen.

Darstellung. Calcium wurde von Bunsen auf elektrolytischem Wege zuerst rein dargestellt; man erhält es aber auch durch Einwirkung von Natrium auf Jodcalcium bei hoher Temperatur und in geschlossenen Gefässen, so wie durch starkes Erhitzen eines Gemenges von Chlorcalcium, Zink und Natrium. Man erhält so eine Legirung von Calcium und Zink, aus welcher das Zink abdestillirt werden kann. Darstellung.

Geschichtliches. Die Reduction des Calciums auf elektrolytischem Wege durch Bunsen datirt vom Jahre 1855. Geschichtliches.

Verbindungen des Calciums mit Sauerstoff.

Es giebt zwei Verbindungen des Calciums mit Sauerstoff. Diese sind:

| | Calcium | Sauerstoff. |
|--|---------|-------------|
| $\text{CaO} = \text{Calciumoxyd}$. . . | 20 | 8 |
| $\text{CaO}_2 = \text{Calciumsuperoxyd}$. . | 20 | 16 |

Calciumoxyd.

Syn. Kalk oder Kalkerde.



Aequivalentgewichtsformel. Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 28. Molekulargewicht = 56.

Calcium-
oxyd.

Weisse, erdige, im Gebläsefeuer unschmelzbare und unveränderliche Masse von kaustischem Geschmack und alkalischer Reaction. Zieht aus der Luft Kohlensäure und Wasser an, wobei compacte Stücke zu einem feinen Pulver zerfallen. Da das Calciumoxyd durch Glühen des kohlen-sauren Kalks gewonnen wird, führt es, so wie es in den Gewerben verwendet und in den Kalköfen gewonnen wird, den Namen gebrannter Kalk.

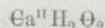
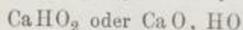
Gebrannter
Kalk.

Man erhält das Calciumoxyd durch Glühen von reinem kohlen-sauren Calcium (Marmor oder Kalkspath), wobei die Kohlensäure ausgetrieben wird und Kalk zurückbleibt.

Im Grossen, so wie der Kalk, keineswegs ganz rein, in den Gewerben angewendet wird, stellt man ihn durch Glühen von Kalksteinen (mehr oder weniger reinem kohlen-sauren Kalk) in den Kalköfen dar, eine Operation, die unter dem Namen Kalkbrennen bekannt ist.

Calciumhydroxyd. Calciumoxydhydrat.

Syn. Kalkhydrat, gelöschter Kalk.



Aequivalentgewichtsformel. Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 37. Molekulargewicht = 74.

Kalkhydrat.

Calciumoxyd oder gebrannter Kalk erhitzt sich sehr heftig, wenn er mit Wasser übergossen wird, indem er sich mit dem Wasser zu Calciumhydroxyd (Kalkhydrat) vereinigt und dabei zu einem weissen Pulver zerfällt.

Zartes, weisses Pulver, schmeckt kaustisch und reagirt alkalisch und verliert Wasser erst in der Glühhitze. In Wasser ist das Kalkhydrat, wengleich schwierig, löslich. Die wässrige Auflösung, die den Namen Kalkwasser oder *Aqua calcis* führt, schmeckt und reagirt alkalisch und zieht aus der Luft Kohlensäure an, wobei sich der darin aufgelöst gewesene Kalk als unlöslicher kohlen-saurer Kalk niederschlägt und reines Wasser zurückbleibt. Das Kalkwasser muss daher in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Wird bei der Bereitung des Kalkhydrats mehr Wasser zugegossen, als zur Bildung des Hydrats erforderlich ist, so entsteht ein weisser Brei, die sogenannte Kalkmilch. In der Ruhe setzt sich daraus ungelöstes Kalkhydrat ab und die darüber stehende Flüssigkeit ist eine Auflösung von Kalkhydrat in Wasser oder Kalk-

Kalkwasser.

Kalkmilch.

wasser. Dies ist in der That die Methode, deren man sich bei der Bereitung des Kalkwassers bedient. Das Kalkhydrat ist ein wesentlicher Bestandtheil des Mörtels und wird daher im Grossen dargestellt. Diese Darstellung wird das Löschen des Kalks, und das so gewonnene Kalkhydrat gelöschter Kalk genannt.

Kalk-
löschchen.

Der Kalkstein, wie er in der Natur vorkommt, ist keineswegs ganz reiner kohlenaurer Kalk, sondern enthält verschiedene Verunreinigungen, von denen seine Anwendbarkeit sehr abhängig ist. Ein an kieselsaurer Thonerde reicher Kalkstein löscht sich, besonders wenn er zu heftig gebrannt wurde, schlecht oder gar nicht und wird todtgebrannter Kalk genannt. Im Allgemeinen nennt man Kalksteine, die viel Kieselsäure und Thonerde enthalten, mageren Kalk. Solcher Kalk findet vorzugsweise zum Wassermörtel oder Cäment (bei Wasserbauten) Anwendung.

Todtge-
brannter
Kalk.

Calciumsuperoxyd: CaO_2 , oder $\text{Ca}^{\text{II}}\text{O}_2$, kann in Gestalt krystallinischer Blättchen durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kalkwasser erhalten werden. Besitzt sehr geringe Beständigkeit.

Calcium-
superoxyd.

Verbindungen des Calciums mit Oxysäuren.

Calcium- oder Kalksalze.

Dieselben sind meist farblos, besitzen ein geringeres spezifisches Gewicht als die Baryt- und Strontiansalze und verhalten sich in Bezug auf ihre Löslichkeitsverhältnisse diesen ähnlich. Durch oxalsaures Ammoniak, durch kohlenaurer und phosphorsaure Alkalien sowie aus concentrirten Lösungen durch verdünnte Schwefelsäure werden sie niederschlagen. Die in Wasser unlöslichen oder schwerlöslichen Kalksalze lösen sich meist in Salz- und Salpetersäure. Der Flamme des Weingeistes und Leuchtgases ertheilen sie eine rothgelbe Färbung. Das Flammenspectrum der Kalksalze zeigt eine intensiv grüne (β) bei 62 der Scala, eine intensiv orange (α) bei 40 bis 43 der Scala und eine sehr schwache indigoblaue Linie, die jenseits der Fraunhofer'schen Linie G des Sonnenspectrums liegt. (Vergl. die Spectraltafel.)

Allgemeiner
Charakter
derselben.

Kalksalze sind in allen drei Naturreichen sehr verbreitet. Im Mineralreiche sind es namentlich der kohlenaurer und schwefelsaurer Kalk, die ganze Gebirge bilden. Kalksalze sind ferner ein Bestandtheil der Asche von pflanzlichen und thierischen Substanzen und finden sich in den Schalen der Schalthiere, den Muscheln, den Eierschalen, in reichlicher Menge in den Knochen und anderen Substanzen mehr.

Die wichtigeren Kalksalze sind folgende:

Kohlenaurer Calcium. Kohlenaurer Kalk. Calciumcarbonat: $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_6$ oder $\text{Ca}^{\text{II}}\text{CO}_3$ oder $2\text{CaO}, \text{C}_2\text{O}_4$. Der kohlenaurer Kalk gehört zu den verbreitetsten Körpern auf der Erdoberfläche und zwar findet er sich in der Natur in mehr oder weniger reinem Zustande

Kohlenau-
rer Kalk.

in sehr zahlreichen Modificationen, deren äussere Charaktere aber so verschieden sind, dass Allgemeines über letztere anzugeben nicht möglich ist. Chemisch charakterisirt sich der kohlen saure Kalk durch Unlöslichkeit in Wasser, aber Löslichkeit in kohlen säurehaltigem Wasser, indem er sich in solchem als doppelt-kohlen saurer Kalk auflöst, ferner dadurch, dass er beim Glühen seine Kohlensäure verliert und in Calciumoxyd übergeht, eine Eigenschaft, auf der das Brennen des Kalkes beruht. Von Säuren wird er unter Austreibung der Kohlensäure zersetzt, indem sich ein Kalksalz der angewandten Säure bildet.

Vorkommen.

Im Mineralreiche findet sich der kohlen saure Kalk in vollkommen reinem Zustande als Kalkspath und Arragonit in wohl ausgebildeten Krystallen.

Kalkspath.

Der Kalkspath krystallisirt in Formen, welche dem hexagonalen Systeme angehören, und deren Kernform ein stumpfes Rhomboëder ist. Die von dieser Kernform abgeleiteten, beim Kalkspath vorkommenden Krystallgestalten sind äusserst zahlreich und gehen in die Hunderte. In Island bei Rödefjord findet sich eine Varietät des Kalkspathes: der isländische Doppelspath, der ausgezeichnete, vollkommen durchsichtige und gewöhnlich farblose rhomboëdrische Krystalle bildet und zu optischen Zwecken Anwendung findet.

Eine zweite krystallisirte Modification des kohlen sauren Kalks ist der Arragonit.

Arragonit.

Der Arragonit krystallisirt in Formen, welche dem rhombischen Systeme angehören und deren Kernform eine gerade Rhombensäule ist. Es ist der kohlen saure Kalk demnach dimorph und es wurden die Verhältnisse der Dimorphie beim kohlen sauren Kalk zuerst näher studirt.

Ausserdem findet sich der kohlen saure Kalk im Mineralreiche als Marmor, Urkalk, Kreide, Kalkstein, Tropfstein (in den Tropfsteinhöhlen die sogenannten Stalactiten und Stalagmiten bildend), Kalksinter und Bergmilch. Alle diese Modificationen haben entweder krystallinische Textur oder sind, wie die Kreide, amorph.

Im Pflanzenreich findet sich der kohlen saure Kalk stets in der Asche der Pflanzen, ist aber häufig erst aus der Verbrennung organischer Kalksalze durch den Process der Einäscherung entstanden.

Im Thierreich ist der kohlen saure Kalk der vorwiegende Bestandtheil der Muscheln-, Austern-, Eierschalen, der Perlen, Korallen, ferner des Skeletts der wirbellosen Thiere; kohlen saurer Kalk findet sich ferner bei niederen Wirbelthieren in mikroskopischen Krystallen an verschiedenen Orten abgelagert, ist ein Bestandtheil vieler thierischer Concretionen, des Speichels der Pferde und des Urins pflanzenfressender Thiere, auch in den Knochen der Wirbelthiere und der Menschen ist eine nicht unerhebliche Menge desselben enthalten.

Doppelt-kohlensaurer oder saurer kohlensaurer Kalk ist ein Bestandtheil des Brunnenwassers und vieler Mineralquellen und als solcher darin aufgelöst. Beim Stehen an der Luft, oder beim Erhitzen des Wassers schlägt er sich als einfach-kohlensaurer Kalk daraus nieder.

Doppelt-kohlensaurer Kalk ist ein Bestandtheil des Quellwassers und vieler Mineralwässer.

Darstellung. Künstlich wird der kohlensaure Kalk durch Fällung eines löslichen Kalksalzes mit kohlensaurem Natron als ein weisser Niederschlag gewonnen, der getrocknet ein feines weisses Pulver darstellt.

Schwefelsaures Calcium. Schwefelsaurer Kalk. Calciumsulfat. **Gyps:** $\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder $\text{Ca}''\text{S}\Theta_4$ oder $2\text{CaO}, \text{S}_2\text{O}_8$. Auch der schwefelsaure Kalk findet sich in der Natur in mehreren Varietäten von verschiedenen physikalischen Charakteren. Mit 4 Aeq. Krystallwasser, sohin nach der Formel $\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 4\text{aq.}$, bildet er Krystalle des klinorhombischen Systems, deren Kernform eine Klinorectangulärsäule ist. Die Krystalle sind zuweilen sehr vollkommen ausgebildet und durchsichtig, zeigen doppelte Strahlenbrechung, besitzen eine sehr geringe Härte und sind etwas biegsam.

Schwefelsaurer Kalk.

Wasserfrei, ohne Krystallwasser, findet er sich im Mineralreiche als sogenannter Anhydrit in Krystallen des rhombischen Systems. Der schwefelsaure Kalk ist daher ebenfalls dimorph.

Findet sich im Mineralreiche wasserfrei als Anhydrit.

Der schwefelsaure Kalk ist im Wasser nur schwierig löslich. 1000 Thle. Wasser nehmen bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr wie 2 Thle. davon auf. Von den gewöhnlichen Verhältnissen macht der schwefelsaure Kalk die Ausnahme, dass er in warmem Wasser noch weniger löslich ist, als in kaltem.

Wird der Krystallwasser enthaltende schwefelsaure Kalk erhitzt, so verliert er noch unter 200°C . sein Krystallwasser und verwandelt sich in wasserfreien schwefelsauren Kalk. Wird dieser mit Wasser benetzt, so nimmt er unter bedeutender Erhitzung sein Krystallwasser wieder auf und erhärtet dabei. Hierauf beruht die Anwendung des Gypses, d. h. des wasserhaltigen schwefelsauren Kalks, nachdem er gebrannt ist, d. h. entwässert ist, zu Abgüssen (Gypsstuck, Stucco). Zu stark gebrannter Gyps nimmt sein Wasser nicht wieder auf und ist daher zu letzteren Anwendungen untauglich.

Brennen des Gypses.

In starker Glühhitze schmilzt der schwefelsaure Kalk zu einer weissen krystallinischen Masse.

Vorkommen. Der schwefelsaure Kalk findet sich im Mineralreiche, wie bereits oben bemerkt, als wasserhaltiger schwefelsaurer Kalk: Gyps im engeren Sinne und als Anhydrit, d. h. wasserfreier schwefelsaurer Kalk. Im dichteren, unreineren Zustande bildet der Gyps als Gypsstein mächtige Gebirgslager, im körnigen krystallinischen Zustande führt er den Namen Alabaster, in wohlausgebildeten Krystallen heisst er Gyps-spath, Fraueneis, Marienglas, auch wohl Selenit. Andere Arten des im Mineralreiche vorkommenden Gypses sind der Fasergyps, Schaum-

Vorkommen.

gyps und die Gypserde. Ausser den genannten Mineralien findet sich der schwefelsaure Kalk in dem Wasser vieler Quellen und ist ein Bestandtheil mancher Pflanzenaschen; geringe Mengen davon sind auch in der Asche thierischer Gewebe und Flüssigkeiten gefunden.

Darstellung. Darstellung. Man erhält künstlich schwefelsauren Kalk durch Fällung eines löslichen Kalksalzes durch Schwefelsäure als einen weissen, krystallinischen Niederschlag.

Salpetersaurer Kalk.

Salpetersaures Calcium. Salpetersaurer Kalk. Calcium-nitrat: CaNO_3 oder $\text{Ca}^n \left. \begin{array}{l} \text{NO}_3 \\ \text{NO}_3 \end{array} \right\}$. Im wasserfreien Zustande stellt der sal-

petersaure Kalk eine weisse Masse von scharf bitterm Geschmack dar, die in Wasser sehr leicht löslich ist. Aus der wässrigen Lösung schießt das Salz mit 4 Aeq. Krystallwasser in säulenförmigen Krystallen an. An der Luft zerfliesst es.

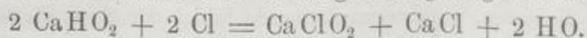
Der salpetersaure Kalk findet sich in der Lauge von der Salpeterfabrikation, als sogenannter Mauersalpeter, an feuchten Mauern von Ställen und dergl. ausgewittert und häufig in Brunnenwässern. Kann durch Sättigen von kohlenurem Kalk mit Salpetersäure und Abdampfen gewonnen werden.

Unterchlorigsaurer Kalk

Unterchlorigsaures Calcium. Unterchlorigsaurer Kalk. Calciumhypochlorit: CaClO_2 oder $\text{Ca}^n \left. \begin{array}{l} \text{ClO} \\ \text{ClO} \end{array} \right\}$ oder CaO, ClO . Der

unterchlorigsaure Kalk ist der Hauptbestandtheil des sogenannten Chloralks oder Bleichalks, eines Gemenges von unterchlorigsaurem Kalk, Chlorcalcium und Kalkhydrat, welches als ein weisses, meist feuchtes Pulver von schwachem Geruch nach unterchloriger Säure in den Handel kommt. Der Chloralk entwickelt mit Säuren Chlor und wirkt energisch bleichend; Wasser nimmt daraus unterchlorigsauren Kalk und Chlorealcium auf, während Kalkhydrat zurückbleibt. Beim Erhitzen verwandelt sich der Chloralk in ein Gemenge von Chlorealcium und chloresaurem Kalk und verliert dadurch die Bleichkraft. Auch durch Liegen an der Luft zersetzt er sich allmählich und verliert dadurch die Eigenschaft zu bleichen; diese Selbstzersetzung ist zuweilen von Explosion begleitet. Der Chloralk wird im grossen Maassstabe fabrikmässig durch Sättigung von gelöschtem Kalk mit Chlorgas, oder auch wohl als Flüssigkeit, durch Sättigen von Kalkmilch mit Chlorgas, dargestellt. Die Theorie des Vorganges wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:

wird fabrikmässig dargestellt.



Da aber die Sättigung mit Chlorgas gewöhnlich nicht vollständig geschieht, so enthält, wie bereits oben bemerkt, der Bleichalk gewöhnlich auch noch Kalkhydrat oder sogenanntes basisches Chlorealcium. Die

Zusammensetzung des Chlorkalks lässt denselben als ein Gemenge erscheinen von 1 Aeq. CaClO_2 , mit 1 Aeq. basischem Chlorcalcium von der Formel CaCl , $2 \text{CaO} + 4 \text{aq}$. Mit Säuren entwickelt er Chlor, mit Kobalt-, Nickel- oder Kupferoxyd in wässriger Lösung erwärmt, Sauerstoffgas und dient zum Bleichen von Baumwolle, Leinen, Papier u. dergl. m., sowie zur Luftverbesserung in Spitälern und ähnlichen Orten, indem er, mit Essig befeuchtet, Chlor entwickelt, welches, wie man weiss, faule Gerüche, Miasmen und Ansteckungsstoffe zerstört, sowie zur Darstellung von Sauerstoffgas.

Phosphorsaurer Kalk.

Die verschiedenen Arten der Phosphorsäure vereinigen sich in mehreren Verhältnissen mit Kalk.

Phosphor-saurer Kalk.

Die Verbindungen der dreibasischen Phosphorsäure mit Kalk sind folgende:

1. CaH_2PO_8 oder CaO , $2 \text{HO} \cdot \text{PO}_5$, sogenannter saurer phosphor-saurer Kalk;

2. Ca_2HPO_8 oder 2CaO , $\text{HO} \cdot \text{PO}_5 + 4 \text{aq}$., sogenannter neutraler phosphor-saurer Kalk;

3. Ca_3PO_8 oder $3 \text{CaO} \cdot \text{PO}_5$, basisch-phosphor-saurer Kalk.

Von diesen Verbindungen verdienen die erste und die dritte für unsere Zwecke eine nähere Erwähnung.

Saures phosphorsaures Calcium. Saurer phosphor-saurer Kalk. Saures Calciumphosphat. Dihydro-Calciumphosphat: CaH_2PO_8 oder $\text{Ca}^{\text{H}}\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ oder CaO , $2 \text{HO} \cdot \text{PO}_5$. Krystallinische Blättchen und Schüppchen, in Wasser leicht löslich, von saurem Geschmack und saurer Reaction, welche an der Luft zerfliessen. Beim Glühen geht dieses Salz in eine glasige Masse über, indem es sämtliches Wasser verliert und sich in metaphosphorsaures Calcium: CaPO_6 , verwandelt.

Saurer phosphor-saurer Kalk: CaO , 2HO , PO_5

Der saure phosphorsaure Kalk bildet sich, wenn neutraler oder basisch-phosphor-saurer Kalk in Phosphorsäure, Salpetersäure oder Salzsäure gelöst, oder durch Schwefelsäure zersetzt wird. Beim Abdampfen der Lösung scheidet sich dieses Salz aus. Im unreinen Zustande wird dieses Salz zur Phosphorbereitung (s. d.) angewendet, indem es, mit Kohle innig gemengt und geglüht, Kohlenoxyd und Phosphor giebt, während basisch-phosphor-saurer Kalk im Rückstande bleibt.

dient zur Phosphor-darstellung.

Ein Gemenge von saurem phosphorsauren Kalk und Gyps, verunreinigt durch organische Substanz, kommt unter dem Namen aufgeschlossenes Knochenmehl oder Calciumsuperphosphat als Düngemittel in den Handel.

Aufgeschlossenes Knochenmehl.

Basisch-phosphorsaures Calcium. Basisch-phosphor-saurer Kalk. Basisches Calciumphosphat. Tricalciumphosphat:

Basisch-phosphorsaurer Kalk: $3\text{CaO}, \text{P}_2\text{O}_5$.

Ca_3PO_8 oder $\text{Ca}_3''\text{P}_2\text{O}_8$ oder $3\text{CaO}, \text{P}_2\text{O}_5$. Künstlich durch Fällung einer mit Ammoniak versetzten Lösung von Chlorcalcium durch phosphorsaures Natron dargestellt, bildet diese Verbindung einen durchscheinenden, galertigen Niederschlag, der sich durch Trocknen in ein weisses, erdiges Pulver verwandelt. Beim Glühen für sich wird dieses Salz nicht zersetzt; in reinem Wasser ist es unlöslich, dagegen löst es sich in bemerklicher Menge in kohlensäurehaltigem Wasser, sowie in Wasser, welches Chlornatrium, Ammoniaksalze oder gewisse organische Substanzen enthält. In Salpetersäure und Salzsäure ist es löslich, es geht aber dabei in sauren phosphorsaurer Kalk über, ebenso durch Behandlung mit Schwefelsäure.

Der basisch-phosphorsaurer Kalk kann durch Erhitzen von pyrophosphorsäurem: Ca_2PO_7 mit Wasser auf 280°C ., in rechteckigen Tafeln krystallisiert erhalten werden.

Findet sich im Mineralreiche als Apatit und Phosphorit und in den Knochen.

Basisch-phosphorsaurer Kalk findet sich im Mineralreiche krystallisiert als Apatit. Dieses Mineral besteht aus basisch-phosphorsäurem Kalk mit wechselnden Mengen von Fluorcalcium und Chlorcalcium und bildet Krystalle des hexagonalen Systems, deren Kernform eine regelmässige sechsseitige Säule ist. Amorph oder wenigstens von dichter Textur findet sich der basisch-phosphorsaurer Kalk im Mineralreiche als Phosphorit und Osteolith; der bei Amberg vorkommende enthält bemerkbare Mengen von Jod. Er findet sich ferner im Thierreiche in reichlicher Menge in den Knochen. Die weissgebrannten Knochen, d. h. die durch Verbrennen der Knochen erhaltene Asche besteht zu $\frac{4}{5}$ aus phosphorsäurem Kalk und zu $\frac{1}{5}$ aus kohlensäurem Kalk. Diese Asche führt den Namen Knochenerde. Sie dient zur Bereitung des Phosphors und der Phosphorsäure, zur Erzeugung des sogenannten Milchglases und als Düngemittel. Auch in anderen thierischen Geweben und Flüssigkeiten kommt der basisch-phosphorsaurer Kalk vor.

Arsensaurer Kalk, Kieselaurer Kalk.

Arsensaurer Kalk kommt im Mineralreiche als Pharmakolith, kieselaurer Kalk als ein Bestandtheil zahlreicher Mineralien vor. Eine derartige Verbindung bildet den sogenannten Tafelspath oder Wollastonit, ein krystallisiertes Mineral.

Borsaurer Kalk findet sich im Mineralreiche als Borcalcit; Datalith und Botryolith enthalten neben borsäurem Kalk auch kiesel-säuren Kalk, der Boronatrocalcit neben borsäurem Kalk borsäures Natron.

Haloidsalze des Calciums.

Haloidsalze des Calciums.

Die wichtigeren dieser Verbindungen sind das Chlorcalcium und Fluorcalcium.

Chlorcalcium

Chlorcalcium: CaCl oder $\text{Ca}''\text{Cl}_2$. Im wasserfreien Zustande ist das Chlorcalcium eine weisse, poröse Masse von bitterlich-scharfem Ge-

schmack, welche in der Glühhitze schmilzt, dann durchscheinend wird und beim Glühen an der Luft etwas Chlor verliert, so dass dann die Lösung alkalisch reagirt. Das Chlorcalcium zieht sehr rasch Feuchtigkeit an der Luft an und zerfließt. Wegen dieser energischen, Wasser entziehenden Kraft wird es zum Trocknen von Gasen und zum Entwässern von Flüssigkeiten angewendet. Zu ersterem Behufe füllt man Röhren mit Stücken von Chlorcalcium an und lässt die zu trocknenden Gase durch diese Röhren streichen. Zu letzterem Zwecke schüttelt man die zu entwässernden Flüssigkeiten so lange mit Stücken von Chlorcalcium, als letztere noch feucht werden, oder man destillirt die Flüssigkeiten über Chlorcalcium, d. h. man destillirt sie aus Retorten oder Kolben, in welchen sich Stücke von Chlorcalcium befinden.

dient zum
Trocknen
von Gasen
und Ent-
wässern
von Flüssigkeiten.

Bei dem Auflösen des Chlorcalciums in Wasser findet beträchtliche Erhitzung statt. Dampft man die Lösung vorsichtig ab, so krystallisirt es mit 6 Aeq. Krystallwasser: $\text{Ca Cl} + 6 \text{ aq.}$, in regulären, oft gestreiften sechsseitigen Säulen. Diese Krystalle lösen sich unter starker Kälteerzeugung in Wasser und geben beim Vermischen mit Schnee eine Kälte von -48°C .

Beim Erhitzen verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser vollständig.

Das Chlorcalcium erhält man in ähnlicher Weise wie das Chlorbarium; auch durch Auflösen von kohlen saurem Calcium in Salzsäure, im unreinen Zustande als Rückstand bei der Ammoniakbereitung (s. d.).

Fluorcalcium: CaF oder $\text{Ca}''\text{F}_2$. Künstlich dargestellt ist das Fluorcalcium ein weisses, körniges, in Wasser unlösliches Pulver. Verknistert beim Erhitzen und schmilzt erst in den höchsten Hitzegraden. Durch Säuren wird es unter Entwicklung von Flusssäure zersetzt. Hierauf beruht die Darstellung der Flusssäure (s. d.)

Fluorcalcium

Der Flussspath findet sich in der Natur sehr rein als das unter dem Namen Flussspath bekannte Mineral. Dieser bildet entweder wohl ausgebildete Krystalle des regulären Systems: Würfel, Octaëder und davon abgeleitete Formen, oder derbe dichte, körnige Massen, theils farblos, durchsichtig und von lebhaftem Glasglanz, theils undurchsichtig oder nur durchscheinend und von mannigfachen Farben. Der Flussspath leuchtet beim Erwärmen im Dunkeln, er bietet sonach ein Beispiel der Phosphorescenz dar. Gewisse Varietäten des Flussspaths, namentlich die grüne von Aston-Moor, zeigen ferner die Erscheinung der Fluorescenz, d. h. sie besitzen die Eigenschaft, Licht zu reflectiren oder durchzulassen, dessen Farbe von der des auffallenden verschieden ist. Der oben erwähnte grüne Flussspath sieht, in gewissen Richtungen betrachtet, blau aus. Ein bei Wölsendorf in der Oberpfalz vorkommender Flussspath verbreitet beim Zerschlagen einen ozonähnlichen Geruch; nach Schönbein verdankt er denselben einem Gehalte an Antozon (vergl. S. 357).

ist das unter dem Namen Flussspath bekannte Mineral.

Ausser im Mineralreiche findet sich Fluorcalcium auch im Thier-

reiche als Bestandtheil der Knochen und des Zahnschmelzes. Auch in gewissen Mineralwässern, wie z. B. im Carlsbader, hat man geringe Mengen davon nachgewiesen.

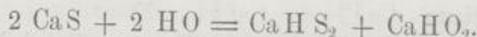
Künstlich erhält man das Fluorcalcium durch Fällung eines löslichen Kalksalzes mit einem löslichen Fluormetall, oder durch Behandlung von kohlensaurem Calcium mit wässriger Flusssäure. Das Fluorcalcium dient als Ausgangspunkt für die Darstellung aller übrigen Fluorverbindungen und wird als Zusatz zu sogenannten Flussmitteln, um gewisse Substanzen leichter in feurigen Fluss zu bringen, d. h. zu schmelzen, in Anwendung gezogen.

Verbindungen des Calciums mit Schwefel.

Calcium verbindet sich mit Schwefel in mehreren Verhältnissen. Die Bildungsweisen dieser Verbindungen sind ähnliche wie die der Schwefelverbindungen des Kaliums.

Einfach-Schwefelcalcium.

Einfach-Schwefelcalcium: CaS oder $\text{Ca}^{\text{I}}\text{S}$, erhält man durch Glühen von schwefelsaurem Kalk mit Kohle, oder durch Glühen von Kalk in Schwefelwasserstoffgas als eine gelblich-weiße, erdige, unschmelzbare Masse von hepatischem Geschmack, welche in Wasser als solche nicht löslich ist, sondern sich, damit behandelt, in der Art umsetzt, dass Calciumhydrosulfür: CaHS_2 oder $\text{Ca}_2^{\text{II}}\text{H}_2\text{S}_2$, und Calciumhydroxyd gebildet werden, von denen ersteres sich in Wasser auflöst:



Das Calciumhydrosulfür (Calciumsulfhydrat) erhält man auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Kalkmilch. Die Lösung desselben besitzt die merkwürdige Eigenschaft, die Haare derart anzugreifen, dass sie leicht von der Haut abgestrichen werden können. Diese Verbindung ist auch der wirksame Bestandtheil des sogenannten Rhusma, eine salbenartige Masse, welche bei den Orientalen zur Entfernung von Bart- und Kopfhaaren ohne Anwendung des Messers gebraucht wird.

Rhusma.

Das Einfach-Schwefelcalcium leuchtet im Dunkeln, wenn es einige Zeit den Sonnenstrahlen ausgesetzt war.

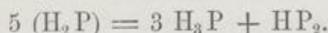
Fünffach-Schwefelcalcium.

Fünffach-Schwefelcalcium: CaS_5 oder $\text{Ca}^{\text{V}}\text{S}_5$, wird neben unterschwefelsaurem Kalk beim Kochen von Kalkhydrat und überschüssigem Schwefel mit Wasser in Gestalt einer gelbrothen Lösung erhalten. Sie dient zur Bereitung der Schwefelmilch und des Wasserstoppersulfids.

Calcium und Phosphor.

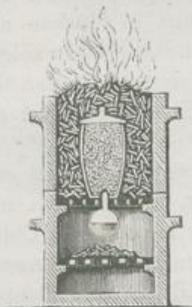
Die Verbindung, welche durch Glühen von reinem kaustischen Kalk in Phosphordampf erhalten wird, hat die Formel Ca_2P oder $\text{Ca}^{\text{II}}\text{P}_2$, und

ist eine rothe bis schwarze amorphe Masse, die zur Bereitung des Phosphorwasserstoffgases dient. Wird sie nämlich in Wasser geworfen, so entwickelt sich sogleich selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Dabei bildet sich zuerst flüssiger Phosphorwasserstoff: $\text{Ca}_2\text{P} + 4\text{HO} = 2(\text{CaHO}_2) + \text{H}_2\text{P}$, der aber alsbald in Phosphorwasserstoffgas: H_3P und festen Phosphorwasserstoff: HP_2 , zerfällt:



Man erhält dieses Phosphorcalcium, indem man zu Kugeln gekneteten Kalk in einen irdenen Tiegel füllt, Fig. 177, dessen Boden ein Loch hat,

Fig. 177.



in welches der Hals eines mit Phosphor gefüllten Kölbchens passt. Der Tiegel steht auf dem Rost eines Ofens, das Kölbchen mit Phosphor befindet sich unterhalb desselben. Man bringt nun den bedeckten Tiegel durch Kohlen zum Rothglühen und legt hierauf unter das Kölbchen einige glühende Kohlen, so dass der Phosphor verdampft. Die Phosphordämpfe gelangen in den Tiegel und verbinden sich mit dem Calcium zu Phosphorcalcium.

M a g n e s i u m .

Symb. Mg. Aequivalentgewicht = 12. Atomgewicht = $\text{Mg}^{\text{II}} = 24$.
Specif. Gewicht. 1,743.

Das Magnesium ist ein silberweisses Metall von ausgezeichnetem Metallglanze, ductil und hämmerbar und lässt sich feilen. Es schmilzt bei einer dem Schmelzpunkte des Zinns nahe liegenden Temperatur und lässt sich in sehr hohen Hitzegraden ähnlich dem Zink destilliren. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit ausserordentlicher Lichtentwicklung zu Magnesiumoxyd. Ein Magnesiumdraht in den Saum der Flamme der Bunsen'schen Gaslampe gehalten, brennt mit einem weissen Lichte, welches so blendend ist, dass es das Auge nicht zu ertragen vermag. Die Leuchtkraft der Sonne ist zwar noch immer 524 mal grösser, wie die des Magnesiumlichtes, aber an chemisch-wirksamen Strahlen übertrifft sie letzteres nur um das Fünffache. Ein brennender Magnesiumdraht von 0,297 Millimeter Dicke giebt so viel Licht wie 74 Stearinkerzen, von denen fünf aufs Pfund gehen. Mit Chlor vereinigt es sich unter Feuererscheinung. An trockener Luft verändert es sich wenig und ist überhaupt weniger oxydabel als die vorhergehenden Metalle. Es zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht, oder wenigstens kaum merklich. Wasser von 30° C. zersetzt es unter Wasserstoffentwicke-

Eigen-
schaften.

lung, aber nicht sehr energisch. Bei 100° C. aber geht diese Zersetzung sehr lebhaft von statten. Auf Chlorwasserstoffsäure geworfen, entzündet es sich, indem es sich in Chlormagnesium unter Wasserstoffentwicklung verwandelt. Von verdünnten Säuren wird es oxydirt und aufgelöst.

Vorkommen Vorkommen. Das Magnesiummetall findet sich als solches in der Natur nicht.

und Darstellung

Darstellung. Man erhält das Magnesium durch Zersetzung von Chlormagnesium durch Kalium oder Natrium, besser und in grösserer Menge aber nach folgendem Verfahren: ein Gemenge von 6 Thln. Chlormagnesium, 1 Thl. geschmolzenem Chlornatrium-Chlorkalium und 1 Thl. gepulvertem Flussspath mischt man mit 1 Thl. Natrium in Stücken und trägt das Gemenge in einen glühenden irdenen Tiegel ein, erhitzt zuletzt stärker und rührt die Masse um. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel und wäscht das zusammengeschmolzene reducirte Magnesium mit Wasser, oder verdünnter Salmiaklösung rasch ab.

durch Elektrolyse.

Behufs der elektrolytischen Darstellung des Magnesiums benutzt man eine Mischung von nahezu gleichen Gewichtstheilen Chlorkalium und Chlormagnesium, welche man erhält, indem man einer Lösung von Chlormagnesium eine dem Gehalte derselben entsprechende Gewichtsmenge Chlorkalium und etwas Chlorammonium zusetzt und die abgedampfte Masse schmilzt. Diese Masse bringt man dann in einen dickwandigen und hohen Porzellantiegel, der durch ein eingesetztes Stück Porzellan in zwei Zellen getheilt ist (Fig. 178).

Nachdem das Gemisch von Chlorkalium und Chlormagnesium in diesem Tiegel geschmolzen ist, setzt man einen Deckel auf, durch welchen

Fig. 178.



Fig. 179.



die aus Gaskohle gefeilten Polenden in der Art gehen, dass dieselben in die beiden Abtheilungen des Tiegels und das darin geschmolzene Gemisch reichen. Die Einrichtung versinnlicht Fig. 179.

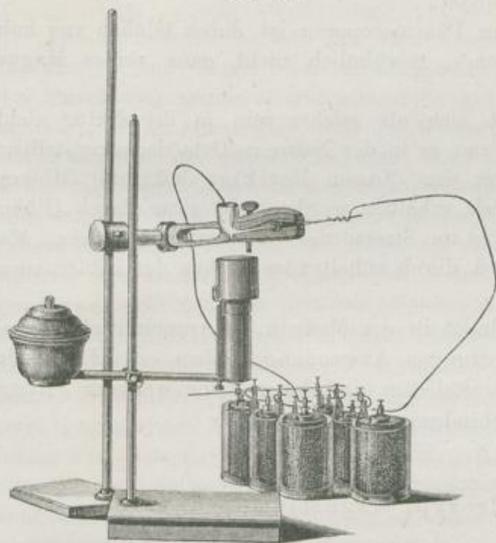
Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, giebt man dem negativen Pole eine treppenförmig eingekerbte Form, wodurch bezweckt werden

soll, dass das reducirte Metall an diesen Einschnitten sich festsetze und dadurch verhindert werde, an die Oberfläche der geschmolzenen Flüssigkeit zu steigen, denn wenn letzteres stattfindet, so verbrennt das Magnesium sogleich. Doch wird durch diese Einrichtung dieser Uebelstand nicht vollständig vermieden. Die elektrolytische Darstellung des Magnesiums führt aus diesen Gründen einen grossen Verlust mit sich. Nach dem Erkalten findet man die Magnesiumkügelchen beim Zerschlagen des Kuchens in demselben überall eingewachsen.

Die elektrolytische Darstellung des Magnesiums eignet sich übrigens

zu einem Collegienversuche und kann in nachstehender Weise auch in einem sogenannten kölnischen Pfeifenkopfe ausgeführt werden: Man spannt selben, wie Fig. 180 versinnlicht, in einen Halter, füllt den Kopf

Fig. 180.



mit Chlormagnesium-Chlorkalium, schmilzt dieses und bringt nun in selben durch das Pfeifenrohr eine Stricknadel, die mit dem einen Pol-drahte in Verbindung steht, während man den anderen Pol, aus einer Kokesspitze bestehend, durch die Mündung des Kopfes in das geschmolzene Chlorür einsenkt. Nach dem Erkalten findet man kleine Magnesiumkügelchen in die Salzmasse eingesprengt, der grösste Theil des Magnesiums aber verbrennt bei diesem Experimente.

Geschichtliches. Davy stellte die ersten Versuche zur Isolirung des Magnesiums an, rein wurde es aber erst von Liebig und Bussy erhalten. Bunsen ermittelte die Bedingungen seiner Reindarstellung auf elektrolytischem Wege (1852). Geschichtliches.

Verbindungen des Magnesiums.

Man kennt bisher nur eine Verbindung des Magnesiums mit Sauerstoff, das Magnesiumoxyd.

Magnesiumoxyd.

Syn. Magnesia, Bittererde, Talkerde.

MgO

Mg^{II}O

Aequivalentgewichtsformel.

Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 20. Atomgewicht = 40.

Sehr feines, weisses, voluminöses Pulver, welches nur in den höchsten Hitze- Bittererde.graden schmilzt, von 3,65 specif. Gewicht, geschmack- und geruchlos und beinahe unlöslich in Wasser (ein Theil Magnesia braucht

50,000 Thle. Wasser zur Auflösung). Reagirt, auf nasses geröthetes Lackmuspapier gelegt, schwach alkalisch und ist eine kräftige Salzbasis, die sich mit Säuren zu den Bittererde- oder Magnesiasalzen vereinigt. Aus der Luft zieht die Magnesia Kohlensäure an, indem sie sich damit zu kohlensaurer Magnesia verbindet.

Magnesia
usta

Die *Magnesia usta* der Pharmacopoen ist durch Glühen von kohlensaurer Magnesia erhaltenes, gewöhnlich nicht ganz reines Magnesiumoxyd.

Magnesiumoxyd findet sich als solches rein in der Natur nicht. Mit etwas Eisenoxydul kommt es in der Natur in Octaëdern krystallisirt vor und zwar als das unter dem Namen Periklas bekannte Mineral. Dasselbe kann auch künstlich erhalten werden und zwar durch Glühen von Magnesia und Eisenoxyd im Strome des Chlorwasserstoffgases. Man erhält reines Magnesiumoxyd durch anhaltendes Glühen der kohlensuren Bittererde.

Das Magnesiumoxyd findet in der Medicin als Arzneimittel und als Gegengift bei Arsenikvergiftungen Anwendung, indem es sich mit der arsenigen Säure zu einer unlöslichen und daher keine weiteren giftigen Wirkungen äussernden Verbindung vereinigt.

Magnesiumhydroxyd, Magnesiumoxydhydrat.

Magnesiahydrat, Bittererdehydrat.

$MgHO_2$ oder MgO, HO
Aequivalentgewichtsformel.

$Mg^{II}H_2O_2$
Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 29. Molekulargewicht = 58.

Bittererde-
hydrat

Das Magnesiumoxyd erhitzt sich mit Wasser nicht, verbindet sich aber damit allmählich zu Hydroxyd, welches entweder ein weisses, leichtes, geschmack- und geruchloses Pulver, oder eine halbdurchsichtige spröde Masse darstellt. Ist in Wasser so gut wie unlöslich und verliert 1 Aeq. Wasser bei gelindem Erhitzen.

findet sich
im Mine-
ralreiche
als Brucit.

Findet sich im Mineralreiche krystallisirt als Brucit oder rhomboëdrischer Kupferglimmer in Krystallen des hexagonalen Systems. Wird künstlich erhalten durch Fällung eines löslichen Magnesiasalzes durch Kali oder Baryt, oder durch directe Einwirkung von Wasser auf Magnesia.

Magnesia
alba.

Die sogenannte *Magnesia alba* der Pharmacopoen enthält Magnesiumhydroxyd und kohlensaure Magnesia. Man erhält sie durch Fällung von schwefelsaurer Magnesia mit kohlensaurem Kali oder Natron und Trocknen des voluminösen Niederschlags. Die Zusammensetzung dieses Präparates variirt je nach der Concentration der Lösung, der Temperatur bei der Fällung und der Menge des zugesetzten Alkalis.

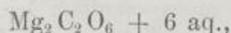
Das Bittererdehydrat findet dieselbe Anwendung wie das Magnesiumoxyd.

Verbindungen des Magnesiums mit Oxysäuren.
Magnesium-, Magnesia- oder Bittererdesalze.

Die Bittererdesalze sind nur zum Theil in Wasser auflöslich. Die Bittererdesalze. auflöslichen sind durch einen eigenthümlich und unangenehm bitteren Geschmack ausgezeichnet und wirken in grösseren Dosen, innerlich genommen, als Abführmittel. Alle in Wasser unlöslichen Bittererdesalze, mit Ausnahme der Bittererdesilicate, lösen sich in Salz- und Salpetersäure. Sie werden beim Glühen meist zersetzt. Endlich ist noch hervorzuheben, dass sie mit den Ammoniumsalzen gern Doppelverbindungen eingehen, sogenannte Doppelsalze bilden, die meist löslich sind. Hierauf beruht es, dass die Bittererdesalze durch Ammoniak nur zum Theil niedergeschlagen werden, indem sich das gebildete Ammoniumsalz mit dem noch unzersetzten Bittererdesalze zu einem Doppelsalze vereinigt, welches weder durch Ammoniak noch durch Bittererde eine weitere Zersetzung erleidet. Phosphorsaures Natron erzeugt in den mit etwas Ammoniak versetzten wässerigen Auflösungen der Bittererdesalze einen weissen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Bittererdesalze kommen in allen drei Naturreichen vor. Sie sind ein Bestandtheil mancher Gesteinsarten, vieler Mineralien, des auf der Erde vorkommenden Wassers und der Asche von Pflanzen und Thieren. Die wichtigeren sind folgende:

Kohlensaures Magnesium. Kohlensaure Magnesia. Magnesiumcarbonat. Kohlensaure Bittererde: $Mg_2C_2O_6$ oder $Mg^{II}C_2O_3$ Kohlensaure Bittererde oder $2MgO.C_2O_4$. Durch Fällung von schwefelsaurer Magnesia mit kohlensaurem Natron oder Kali erhält man einen weissen Niederschlag, der nach dem Trocknen die sogenannte *Magnesia alba*, ein Gemenge von kohlensaurer Magnesia und Magnesiahydrat, darstellt. Wird die *Magnesia alba* in Wasser suspendirt und Kohlensäuregas durchgeleitet, so scheiden sich aus der abfiltrirten Lösung kleine Prismen von der Zusammensetzung



sonach kohlensaure Magnesia mit 6 Aeq. Krystallwasser aus.

Neutrale kohlensaure Magnesia ohne Krystallwasser findet sich in der Natur als das unter dem Namen Magnesit bekannte Mineral. Das bildet das Mineral: Magnesit. selbe bildet compacte derbe Massen von weisser Farbe (dichter Magnesit), oder Krystalle des hexagonalen Systems (Magnesitpath); in freier Kohlensäure aufgelöst, als doppelt-kohlensaure Magnesia, findet sich die kohlensaure Magnesia in vielen Mineralwässern. Sie ist ferner ein Bestandtheil vieler pathologischer, im Thierorganismus sich bildender Coneremente und des Harns der Herbivoren.

Schwefel-
saure Bit-
tererde.

Schwefelsaures Magnesium. Schwefelsaure Magnesia. Schwefelsaure Bittererde. Magnesiumsulfat. Bittersalz: $Mg_2 S_2 O_8 + 14 aq.$ oder $Mg^{II} S O_4 + 7 H_2 O$ oder $2 Mg O . S_2 O_6 + 14 aq.$ Wasserklare, farblose, gewöhnlich kleine Krystalle des rhombischen Systems von ekelhaft bitter-salzigem Geschmack, in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen auf $150^\circ C.$ verliert das Salz 12 Aeq. Krystallwasser, die beiden letzten aber erst bei einer Temperatur von $200^\circ C.$ Lässt man die schwefelsaure Magnesia aus ihrer wässerigen Lösung bei $30^\circ C.$ krystallisiren, so krystallisirt sie mit nur 12 Aeq. Krystallwasser in anderer Krystallform.

Bitter-
wasser.

Schwefelsaures Magnesium ist ein Bestandtheil der sogenannten Bitterwasser: Mineralquellen mit vorwiegendem Gehalte an diesem Salze. Die bekanntesten derartigen Mineralquellen sind die von Epsom in England (daher auch der Name Epsomer Salz), Saidschütz, Sedlitz und Püllna in Böhmen. Sie findet sich ferner im Meerwasser, in der Mutterlauge der Salzsoolen und wittert endlich aus manchen Mauern und Gesteinen als sogenanntes Haarsalz aus. Die Mutterlauge mancher Salzsoolen ist so reich an schwefelsaurer Magnesia, dass sie als künstliches Bitterwasser in den Handel gebracht und ärztlich angewendet wird. Derartige künstliche Bitterwasser sind das Friedrichshaller und das Kissinger. Schwefelsaures Magnesium wird im Grossen aus den Bitterwassern, natürlichen wie künstlichen, durch Abdampfen und Krystallisiren gewonnen. Auch durch Behandlung des Dolomits, einer aus kohlen-saurem Kalk und kohlen-saurer Magnesia bestehenden Gesteinsart, kann durch Behandlung mit Schwefelsäure schwefelsaure Magnesia gewonnen werden. Es bildet sich dabei schwefelsaurer Kalk, der sich als schwer-löslich abscheidet und schwefelsaure Magnesia, die gelöst bleibt und durch Abdampfen krystallisirt erhalten werden kann.

Salpeter-
saure Bit-
tererde.

Salpetersaures Magnesium. Salpetersaure Magnesia. Magnesiumnitrat: $Mg N O_6 + 6 aq.$ oder $\left. \begin{array}{l} N O_3 \\ Mg^{II} \\ N O_3 \end{array} \right\} + 6 H_2 O$ oder $Mg O, N O_5.$ Krystallisirt in rhombischen Säulen und Nadeln, von scharf-bitterem Geschmack. Ist ausserordentlich leicht in Wasser löslich und zerfliesslich. Die Krystalle verlieren beim Erhitzen 5 Aeq. Krystallwasser.

Findet sich in manchen Brunnenwässern und bildet sich in den Salpeterplantagen. Wird durch Auflösen von kohlen-saurer Magnesia in Salpetersäure und Abdampfen erhalten.

Phosphor-
saure
Bittererde.

Phosphorsaures Magnesium. Phosphorsaure Magnesia. Magnesiumphosphat. Hydro-dimagnesiumphosphat: $Mg_2 H P O_8 + 14 aq.$ oder $Mg^{II} H P O_4 + 7 H_2 O$ oder $2 Mg O, H O . P O_5 + 14 aq.$ Man erhält diese Verbindung als amorphen Niederschlag, durch Fällung einer concentrirten Lösung von schwefelsaurer Magnesia mit gewöhnli-

chem phosphorsauren Natron. Aus verdünnten Lösungen der beiden vermischten Salze scheidet sie sich allmählich in sechsseitigen Säulen und Nadeln ab. Die Krystalle verwittern an der Luft sehr rasch. Sie sind in Wasser schwer löslich, aber löslich in Säuren. Wenn man die Verbindung mit Wasser kocht, so zerfällt sie in Phosphorsäure und in ein basisches Salz.

Ist ein Bestandtheil der Getreidearten, namentlich der Samen, ferner der Knochen der Thiere und mancher pathologischer Concretionen (Blasen- und Darmsteine).

Kieselsaures Magnesium. Kieselsaure Magnesia bildet mehrere wichtige Mineralien. Von diesen sind zu nennen: Speckstein. Findet mannigfache Anwendung als Mittel zum Ausmachen von Flecken, als Putz- und Polirpulver, zur Verfertigung von Gasbrennern u. dgl. m. Meerschaum. Seine Anwendung zu Pfeifenköpfen ist bekannt. Talk mit seinen Varietäten. Bildet eine eigenthümliche Gebirgsart: den Talkschiefer und den sogenannten Topfstein. Wird zu Schminke, zur Fertigung von Geschirren u. dgl. verwendet. Serpentin oder Ophit, bildet eine eigenthümliche Gesteinart: den Serpentinfels. Findet zur Anfertigung von Reibschalen und anderen chemischen Geschirren Anwendung. Chrysolith, wird zu Schmuckgegenständen verarbeitet. Ist ein charakteristischer Gemengtheil von Basalten und basaltischen Laven.

Kieselsaure
Bittererde.

Verbindungen der Magnesiumsalze mit anderen Salzen. Magnesium-Doppelsalze.

Die Magnesiumsalze haben eine ausgesprochene Neigung, sogenannte Doppelsalze zu bilden. Von den zahlreichen derartigen Doppelsalzen mögen nachstehende besondere Erwähnung finden:

Magnesium-
Doppelsalze.

Kohlensaures Calcium-Magnesium: $MgCaC_2O_6$ oder $Mg^{II}CaC_2O_6$ + $Ca^{II}C_2O_6$ oder MgO, CaO, C_2O_4 . Findet sich in der Natur in stumpfen Rhomboëdern krystallisirt als Bitterspath und ist der wesentliche Bestandtheil der unter dem Namen Dolomit bekannten Gesteinsart.

Kohlen-
saures Cal-
cium-Mag-
nesium.

Schwefelsaures Kalium - Magnesium: $KMgS_2O_8 + 6 aq.$ oder $K_2S_2O_8 + Mg^{II}S_2O_8 + 6H_2O$ oder MgO, KO, S_2O_6 . Scheidet sich aus der abgedampften Mutterlauge des Meerwassers und der Salzsöolen, namentlich der Lüneburger, Schönebecker und Kissinger, in grossen durchsichtigen harten Krystallen des monoklinometrischen Systems aus. Verliert beim Erhitzen auf $132^\circ C.$ alles Krystallwasser. Ist in Wasser löslich.

Schwefel-
saures
Kalium-
Magnesium.

Phosphor-
saure Am-
moniak-
Magnesia.

Phosphorsaures Ammonium - Magnesium. Phosphorsaure Ammoniak - Magnesia. Diamagnesiumammoniumphosphat: $Mg_2(NH_4)PO_8 + 12 aq.$ oder $Mg''(NH_4)PO_4 + 6 H_2O$ oder $2 MgO, NH_4O, PO_5 + 12 aq.$ Stellt ein weisses, sandiges Krystallpulver dar, oder durchscheinende grössere Krystalle: vierseitige Säulen mit vier Flächen unregelmässig zugespitzt. In Wasser nur sehr wenig löslich, unlöslich in ammoniakhaltigem Wasser. Verwandelt sich durch Glühen in pyrophosphorsaures Magnesium:



Auf der Bildung dieses Salzes beruht die Entdeckung und quantitative Bestimmung der Magnesia in Lösungen. Versetzt man nämlich eine Lösung, welche Magnesiumsalze enthält, mit Salmiak und Ammoniak und hierauf mit phosphorsaurem Natrium, so scheidet sich sämtliche Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in Gestalt eines krystallinischen Niederschlags aus. Wird derselbe nach seiner vollständigen Abscheidung auf einem Filter gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht, so kann man aus dem Gewichte der so erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesia den Magnesiagehalt berechnen.

Ist ein Bestandtheil von Harnsteinen und Harnsedimenten.

Die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ist ein Bestandtheil gewisser Harnsteine und bildet sich bei dem Faulen des Harns, hier in wohl ausgebildeten Krystallen, sowie auch anderer thierischer Flüssigkeiten. Wird auch in den Excrementen nicht selten gefunden. Die Bildung dieses Salzes im Thierkörper erklärt sich aus dem Vorkommen der phosphorsauren Bittererde im Thierkörper. Indem bei der Fäulniss stickstoffhaltiger thierischer Stoffe Ammoniak gebildet wird, vereinigt sich dieses Ammoniak zum Theil mit der vorhandenen phosphorsauren Magnesia zu dem Doppelsalz, welches sich seiner Schwerlöslichkeit halber ausscheidet.

Magnesia-Doppelsilicate.

Magnesia-Doppelsilicate finden sich im Mineralreiche ziemlich häufig. Kieselsaure Kalk-Magnesia ist in verschiedenen Verhältnissen der wesentliche Bestandtheil der Augite und Hornblenden. Auch der Asbest und Olivin gehören hierher.

Haloidsalze des Magnesiums.

Haloidsalze des Magnesiums.

Von diesen Verbindungen ist die wichtigste das

Chlormagnesium.

Chlormagnesium: $MgCl$ oder $Mg''Cl_2$. Im wasserfreien Zustande eine weisse, durchscheinende, bei schwachem Glühen schmelzende und beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse darstellend, die sich in Wasser sehr leicht unter heftiger Erhitzung löst und aus der wässerigen Lösung beim Abdampfen nur schwierig in säulenförmigen Krystallen mit 6 Aeq. Krystallwasser, $MgCl, 6 aq.$, anschießt. Die Krystalle sind zerfliesslich, schmecken bitter und scharf, verlieren beim Erhitzen Salz-

säure und Wasser, und verwandeln sich in ein Gemenge von Magnesia und Chlormagnesium. Die Verbindung kann daher nicht unzersetzt durch Abdampfen von Magnesia mit Chlorwasserstoffsäure erhalten werden.

Das Chlormagnesium ist ein Bestandtheil des Meerwassers, der Salzsöolen und vieler anderer Mineralquellen.

Darstellung. Um trockenes Chlormagnesium, welches man zur Darstellung. elektrolytischen Abscheidung des Magnesiums benutzt, darzustellen, versetzt man die wässrige Lösung des Chlormagnesiums mit Salmiak, dampft zur Trockne ab und erhitzt den Rückstand zum Rothglühen. Dadurch wird die Zersetzung des Chlormagnesiums vermieden. Indem sich der Salmiak verflüchtigt, bleibt das Chlormagnesium als geschmolzene Masse zurück.

Brom- und Jodmagnesium, deren allgemeiner Charakter der des Brom- und Jodmagnesium. Chlormagnesiums ist, verdienen als Bestandtheile des Meerwassers, der Salzsöolen und gewisser jod- und bromhaltiger Mineralquellen Erwähnung.

Verbindungen des Magnesiums mit Schwefel und anderen Metalloiden.

Die Affinität des Magnesiums zum Schwefel ist geringer, als die der bis nun abgehandelten Metalle und es sind die Verbindungen dieser beiden Elemente noch wenig studirt. Es giebt ein Magnesiumsulfuret: Magnesiumsulfuret. MgS oder $Mg''S$, und ein Magnesiumhydrosulfür: $MgHS_2$ oder $Mg''H_2S_2$. Die Bildung der letzteren Verbindung erfolgt in ähnlicher Weise, wie die des Calciumsulfhydrats.

Durch Einwirkung von Stickstoffgas auf Magnesium in der Rothgluth bildet sich Stickstoffmagnesium: Mg_3N oder $Mg_3''N_2$, eine Stickstoffmagnesium. grünlichgelbe amorphe Masse, welche in feuchter Luft in Magnesia und Ammoniak zerfällt, und mit Wasser dieselbe Zersetzung unter sehr starker Wärmeentwicklung erleidet. Mit verdünnten Säuren liefert es Magnesia- und Ammoniaksalze. Durch Kohlensäure und Kohlenoxyd wird es in Magnesia und Cyan verwandelt.

G l a s.

Glas.

Bevor wir die Metalle der alkalischen Erden verlassen, ist es am Platze, das Wesentliche über die Natur und Zusammensetzung des Glases mitzuthellen. Das Glas ist ein Kunstproduct, welches seinen hohen Werth in dem Leben der Culturvölker seiner vollkommenen Durchsichtigkeit, seinen optischen Eigenschaften überhaupt und seiner grossen chemischen Beständigkeit verdankt. Zufolge ersterer Eigenschaft ist es zur Anfertigung von Trink- und anderen Geschirren, zu Fenstern u. s. w. bisher noch durch kein anderes Material ersetzbar, seiner übrigen genannten Eigenschaften halber wird es zu optischen Instrumenten, Spiegeln und chemischen Utensilien angewandt und ist namentlich in letzterer Beziehung dem Chemiker ganz unentbehrlich. Für letzteren ist es nicht allein seiner Durchsichtigkeit und Härte wegen so unschätzbar, sondern namentlich auch deshalb, weil es durch Säuren und die meisten Flüssigkeiten so gut wie nicht angegriffen und bei hoher Temperatur so weich wird, dass es von ihm nach Willkür in alle zu seinen Zwecken dienende Formen mit Leichtigkeit gebracht werden kann, so dass er seinen Apparaten mittelst der sogenannten Glasbläserlampe die gewünschte Form geben, ja sie sich ganz selbst construiren kann.

Das Glas ist ein Product, welches durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit verschiedenen Metalloxyden, insbesondere Kali, Natron, Kalk, Bittererde und zuweilen auch Bleioxyd erhalten wird. Seiner chemischen Natur nach ist es ein in Glühhitze zusammengesmolzenes Gemenge zweier oder mehrerer kieselsaurer Salze, d. h. Silicate, worunter kieselsaures Kalium und kieselsaures Natrium in der Regel den Hauptbestandtheil ausmachen, doch giebt es auch Gläser, die vorwiegend aus kieselsaurem Calcium oder aus kieselsaurem Blei bestehen.

Verschiedene Arten des Glases.

Die wichtigsten Glassorten sind das Bouteillen- und Fensterglas (sogenanntes grünes Glas), das weisse Glas, Spiegelglas, Krystallglas, Flint- und Crownglas, der Strass, das Email und die farbigen Gläser.

Von diesen Gläsern bestehen das Bouteillen- und Fensterglas im Wesentlichen aus vorwiegend kieselsaurem Calcium mit kieselsaurem Magnesium, Aluminium, Kalium, Eisenoxyd und etwas Manganoxyd; das weisse böhmische, vorzugsweise aus kieselsaurem Kalium mit kieselsaurem Calcium; das weisse französische vorwiegend aus kieselsaurem Natrium; das Krystallglas aus kieselsaurem Kalium und kieselsaurem Blei; das zu optischen Zwecken, Linsen u. dgl. verwendete Flintglas ebenfalls aus kieselsaurem Kalium und kieselsaurem Blei, während das Crownglas, ein ebenfalls zu optischen Zwecken verwendetes Glas, bleifrei ist und vorwiegend kieselsaures Kalium enthält.

Der Strass ist ein zur Darstellung künstlicher Edelsteine dienendes Glas, welches im Wesentlichen aus Kieselsäure, Borsäure, Blei, Kalium

und Natron besteht und, falls gefärbte Edelsteine nachgeahmt werden sollen, noch einen Zusatz von gewissen anderen Metalloxyden bekommt. Gewisse Metalloxyde haben nämlich die Eigenschaft, der Glasmasse vor dem Schmelzen zugesetzt, dem Glase bestimmte Färbungen zu ertheilen.

Email ist ein leichtflüssiges, bleihaltiges Glas. Bei dem sogenannten undurchsichtigen Email wird die Undurchsichtigkeit durch einen Zusatz von Zinnoxid bewerkstelligt. Auch das Milchglas ist ein in ähnlicher Weise durch Knochenasche undurchsichtig gemachtes Glas.

Von den farbigen Gläsern, deren Zusammensetzung im Allgemeinen die des gewöhnlichen Glases ist, wird das rothe gewöhnlich durch einen Zusatz von Eisenoxyd, Kupferoxyd oder Gold, das gelbe durch Antimon- oder Uranoxyd, das grüne durch Kupferoxyd oder Chromoxyd, das blaue und violette durch Kobaltoxydul und Braunstein (Mangansuperoxyd) erzeugt.

Man unterscheidet zwischen leicht- und schwerschmelzbarem Glase. Die bleihaltigen Gläser sind die am leichtesten schmelzbaren; deshalb und weil dieselben das Licht sehr stark brechen, finden diese Gläser vorzugsweise in der Optik Anwendung.

Von den gewöhnlichen weissen Gläsern ist das sogenannte Natronglas leicht schmelzbar, das böhmische Kaliglas dagegen das am schwierigsten schmelzbare und es ist daher letzteres dem Chemiker, wo es sich um die Anwendung von Glasröhren, Retorten u. dgl. handelt, die längere Zeit einer starken Hitze ausgesetzt werden sollen, ganz besonders unentbehrlich.

Die gewöhnlichen Materialien zur Glasfabrikation sind Quarz oder Sand (Kieselerde), Pottasche oder Soda (Kali und Natron), auch wohl Glaubersalz, — und Marmor, Kreide oder Kalkstein (Kalk- und Bittererde). Bei der Verfertigung des Bleiglasses wird dem Glassatz noch eine gewisse Menge Mennige (Bleioxyd) zugesetzt. Diese Substanzen werden in bestimmten, je nach der Natur des zu erzielenden Glases wechselnden Verhältnissen, innig gemengt und als sogenannter Glassatz in den sogenannten Glashäfen, auf den Glashütten zusammengeschmolzen. Dabei findet die chemische Vereinigung statt und es entsteht eine flüssige Masse, welche beim Erkalten alle Grade der Weichheit durchläuft, so dass sie sich giessen oder durch Blasen in jede beliebige Form bringen lässt. Die aus Glas gefertigten Gegenstände werden in der That durch Giessen, oder durch Blasen in die gewünschte Form gebracht.

Bei der Fabrikation des weissen Glases wird dem Glassatze gewöhnlich auch etwas Mangansuperoxyd zugesetzt, welches erfahrungsgemäss als Entfärbungsmittel wirkt. Der Grund hiervon, über den die Ansichten getheilt sind, scheint ein physikalischer und auf die Theorie der complementären Farben zurückzuführen zu sein. Auch ein Zusatz von Salpeter oder arseniger Säure wird zuweilen in ähnlicher Absicht gemacht.

Das Glas ist bereits seit den ältesten Zeiten bekannt, der Aufschwung der Glasfabrikation und seine allgemeine Anwendung datirt aber erst aus dem sechszehnten Jahrhundert, wo in Venedig auf der Insel Murano noch heute bestehende Glashütten entstanden.

III. Metalle der eigentlichen Erden.

Aluminium, Al. Beryllium, Be. Zirkonium, Zr. Yttrium, Y.
Erbium, E. Thorium, Th. Lanthan, La. Didym, D.
Cerium, Ce.

Allgemeiner
Charakter.

Allgemeiner Charakter. Die Metalle der eigentlichen Erden sind als solche, im gediegenen Zustande, mit Ausnahme des Aluminiums und Berylliums noch wenig gekannt. Sie haben Metallganz, sind schwerer als Wasser, haben aber im Allgemeinen ein geringes specifisches Gewicht, verbrennen erst in hohen Hitzegraden, leichter in Chlorgas und zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht, auch beim Kochen nur wenig, wohl aber unter Mitwirkung einer starken Säure. Sind an der Luft ziemlich beständig.

Die Oxyde dieser Metalle, die sogenannten Erden, sind meistens weisse, in der Ofenhitze unsmelzbare, feuerbeständige, geschmack- und geruchlose Pulver, in Wasser unlöslich und ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Sie sind schwache Salzbasen und verhalten sich gegen starke Basen, wie Kali und Natron, als Säuren, d. h. elektronegat. Mit Wasser bilden sie in Wasser unlösliche Hydroxyde (Hydrate). Ihre Salze, zum Theil löslich, zum Theil unlöslich, haben grosse Neigung, mit anderen Salzen Doppelsalze zu bilden.

Von diesen Metallen werden gemäss den neueren Theorien Cerium, Didym, Erbium, Lanthan und Yttrium als zweiatomig oder zweiwerthig, Aluminium und Beryllium als drei- oder auch wohl als sechs- werthig, Thorium und Zirkonium als vierwerthig betrachtet.

Aluminium.

Symb. Al. Aequivalentgewicht = 13,7. Atomgewicht $Al^{III} = 27,5$.
Specif. Gewicht 2,56.

Eigen-
schaften.

Silberweisses Metall mit etwas bläulichem Schein, von starkem Metallglanze und schönem Silberklange. Ist ductil und hämmerbar; seine Dehnbarkeit steht der des Goldes und Silbers am nächsten; es lässt sich

zu den feinsten Drähten ausziehen, zu den dünnsten Blechen und Blättern (Blattaluminium) aushämmern und walzen; ein Stück Blattaluminium von 16 Quadratzoll Grösse wägt nur 16 Milligr. Das Aluminium besitzt etwa die Härte des reinen Silbers, lässt sich feilen und wird durch Hämmern elastischer. Sein spezifisches Gewicht, = 2,56, wird durch Hämmern auf 2,67 erhöht. Die Elektrizität leitet es achtmal besser als Eisen.

Es schmilzt in der Rothglühhitze etwas leichter als Silber und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Das Aluminium unterscheidet sich von den bisher abgehandelten Metallen durch eine gewisse Beständigkeit. Es oxydirt sich in compactem Zustande an der Luft weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Glühen, ja selbst im Sauerstoffgas oxydirt es sich dann nur oberflächlich. In der Form von Blattaluminium dagegen verbrennt es in Sauerstoffgas mit blendender Lichterscheinung und oxydirt sich auch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Auch feiner Aluminiumdraht verbrennt in der Gasflamme. Im compacten Zustande zersetzt es das Wasser selbst nicht bei Glühhitze; im fein vertheilten Zustande dagegen, als Pulver abgetrennt oder in Gestalt von Blattaluminium, zersetzt es das Wasser bei 100° C., wengleich sehr langsam. Von verdünnten Säuren wird das Aluminium nur wenig angegriffen, mit Ausnahme der Chlorwasserstoffsäure, worin es sich leicht unter Wasserstoffgasentwicklung auflöst. Auch in concentrirter Salpetersäure löst es sich allmählich auf. In kautischen Alkalien ist es unter Wasserstoffgasentwicklung löslich.

Mit verschiedenen anderen Metallen vereinigt sich das Aluminium zu Legirungen von bemerkenswerthen Eigenschaften.

Vorkommen. Das Aluminium findet sich als solches im gediegenen Zustande in der Natur nicht, wohl aber sind grosse Mengen im Mineralreiche in Verbindung mit Sauerstoff als sogenannte Thonerde vorhanden.

Darstellung. Man erhält das Aluminium durch Zersetzung seiner Chlorverbindung: des Chloraluminiums, durch Kalium oder Natrium in der Glühhitze. Man erhält es auf diese Weise als graues Metallpulver, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt. Im compacten Zustande erhält man das Aluminium auf folgende Weise: Man bringt in eine weite Glasröhre Chloraluminium, führt auf mehreren Porzellanschiffchen trockenes Natrium in dieselbe und leitet trockenes Wasserstoffgas durch. Man erwärmt hierauf die Röhre und verstärkt die Hitze bis zur Verflüchtigung des Chloraluminiums, wobei die Dämpfe desselben über das geschmolzene Natrium streichen. Es findet nun die Umsetzung in Chlornatrium und Aluminium alsbald statt. Nach beendigter Zersetzung nimmt man die Porzellanschiffchen aus der Röhre, bringt sie in eine Porzellanröhre und erhitzt sie darin zum starken Rothglühen, während abermals trockenes Wasserstoffgas darüber geleitet wird. Hierbei verflüchtigt sich unzersetztes Chloraluminium und Chloraluminium-

Chlornatrium und das metallische Aluminium bleibt als geschmolzener Metallregulus zurück, den man durch Abwaschen mit Wasser von Chlornatrium befreit.

Auch durch Zusammenschmelzen von Kryolith (Fluoraluminium-Fluornatrium) mit Natrium und einem Gemenge von Chlornatrium und Chlorkalium, sowie durch Reduction von reinem Fluoraluminium mittelst Natrium, endlich auf elektrolytischem Wege kann man Aluminium darstellen. Das Aluminium wird in Frankreich und England gegenwärtig fabrikmässig dargestellt.

Geschichtlichen.

Geschichtliches. Das Aluminium wurde zuerst von Wöhler 1827 dargestellt, hierauf von ihm 1845 in compactem Zustande erhalten. In grösserem Maassstabe erhielt es 1854 H. Sainte-Claire Déville; zur gleichen Zeit wurde es von Bunsen auf elektrolytischem Wege abgedehnt. 1855 stellte es H. Rose aus Kryolith dar.

Das Aluminium wird bereits zu Schmucksachen, Dosen, Montirungen für Operngläser, Essgeräthen (Löffeln, Gabeln, Bechern) u. dgl. verarbeitet und auch zur Anfertigung feiner Gewichtssätze benutzt. Es kommt in der Gestalt von Barren, Blechen, Drähten und als Blattaluminium in den Handel, ist aber nicht rein, sondern enthält oft bis zu 6 Proc. Eisen und ausserdem Silicium. Auch seine Legirungen scheinen technischer Anwendung fähig zu sein.

Aluminium und Sauerstoff.

Es ist bis nun eine einzige Verbindung des Aluminiums mit Sauerstoff bekannt, das

Aluminiumoxyd. Syn. Thonerde.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 51,4. Molekulargewicht = 102,8.

Thonerde.

Die Thonerde ist bald krystallisirt und bald amorph. Diese Verschiedenheit des Molekularzustandes bedingt auch Verschiedenheit ihrer Eigenschaften.

Die krystallisirte Thonerde bildet, als Mineral und fast rein, die unter dem Namen Saphir und Rubin bekannten kostbaren Edelsteine und den Korund. Die Krystalle der Thonerde gehören dem hexagonalen System an, ihre Kernform ist ein Rhomboëder.

Saphir.

Der Saphir ist vollkommen durchsichtig, von starkem Glasglanz, zeigt doppelte Strahlenbrechung und zuweilen sechsstrahligen Lichtschein, besitzt eine bedeutende Härte und eine schön blaue Farbe.

Rubin.

Der Rubin ist eine schön roth gefärbte Varietät des Saphirs, während gelbgefärbte Varietäten orientalische Topase, violette orientalische Amethyste genannt werden.

Der Korund oder Diamantspath ist ebenfalls krystallisirte Korund. Thonerde. Die Krystalle sind meist rauh, zeigen nur schwachen Glanz und sind undurchsichtig bis durchscheinend. Ihre Farbe ist sehr verschieden, aber selten rein.

Auch auf künstlichem Wege kann man die Thonerde in Krystallen erhalten, deren Habitus mit dem der natürlich vorkommenden übereinstimmt. Die Farben sind der Thonerde als solcher nicht eigenthümlich und rühren von geringen Mengen beigemengter Metalloxyde her.

Die krystallisirte Thonerde ist nächst dem Diamant und dem Bor der härteste Körper. Sie ist nur im Knallgasgebläse schmelzbar und wird weder von Wasser noch von Säuren angegriffen.

Die amorphe Thonerde, wie man sie aus gewissen ihrer Verbindungen abscheiden kann, ist ein weisses, geschmack- und geruchloses Pulver oder heftig gegläht eine zusammengebackene, sehr harte, am Stahl Funken gebende Masse, welche an der Zunge klebt, Wasser begierig aufsaugt, ohne sich darin zu lösen und sich, wenn sie vorher nicht gegläht war, in manchen Säuren auflöst; einmal gegläht, löst sie sich aber in Säuren nicht mehr auf. Durch Zusammenschmelzen mit ätzenden Alkalien oder saurem schwefelsauren Kali wird die unlösliche Modification wieder löslich. Vor dem Knallgasgebläse schmilzt die Thonerde zu einer farblosen durchsichtigen Kugel, welche beim Erkalten nicht selten krystallinisches Gefüge annimmt und undurchsichtig wird.

Eine in der Natur vorkommende amorphe Varietät der Thonerde ist der Smirgel.

Darstellung. Man erhält die amorphe Thonerde auf künstlichem Wege durch Fällen einer Alaunlösung mit kohlen-saurem Ammonium und Glühen des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlags. Noch einfacher gewinnt man sie durch Glühen von Ammoniumalaun. Krystallisirte Thonerde gewinnt man durch heftiges Glühen eines Gemenges von Alaun und schwefelsaurem Kalium im Kohlentiegel, wobei sich Schwefelkalium bildet, welches in der Glühhitze die Thonerde auflöst, die sich beim Erkalten in Krystallen ausscheidet. Man behandelt die geschmolzene Masse mit Königswasser, welches die Thonerdekrystalle ungelöst lässt. Auch durch Glühen von Thonerde mit Schwefelkalium kann man die krystallisirte Thonerde erhalten. Diese künstlich dargestellten Thonerdekrystalle sind farblos. Korund lässt sich künstlich darstellen durch Einwirkung von Borsäure auf Fluoraluminium in sehr hohen Hitzegraden, Rubin und Saphir in ähnlicher Weise, indem man obiger Mischung etwas Fluorchrom zusetzt.

Die natürlich vorkommenden Varietäten der krystallisirten Thonerde finden eine mannigfache Anwendung. Der Saphir, Rubin und ähnliche Varietäten als Edelsteine, der Korund und Smirgel zum Schleifen und Poliren von Glas, Metallen und Edelsteinen.

Aluminiumhydroxyd. Thonerdehydrat. Aluminiumoxydhydrat.

$\text{Al}_2\text{H}_3\text{O}_6$ oder $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$
Aequivalentgewichtsformel.

$\text{Al}^{\text{III}}\text{H}_3\text{O}_3$ oder $\text{Al}^{\text{III}}_2\text{H}_6\text{O}$
Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 78,4. Molekulargewicht = 78,4 oder 156,8.

Thonerde-
hydrat.

Durch Fällung eines Thonerdesalzes mit Ammoniak erhalten, stellt das Aluminiumhydroxyd eine gallertartig durchscheinende Masse dar, die beim Trocknen sehr schwindet und dann eine dem Gummi sehr ähnliche Substanz darstellt, die sich in Säuren leicht auflöst, damit Thonerdesalze bildend. In Wasser ist es unter gewöhnlichen Bedingungen unlöslich, löst sich aber in kaustischem Kali und Natron in bedeutender Menge auf, indem es sich mit diesen Metalloxyden zu Verbindungen, sogenannten Aluminaten, vereinigt, in welchen es die Rolle der Säure spielt. Das Aluminiumhydroxyd ist demnach ein Hydroxyd, welches sich gegen starke Säuren basisch oder elektropositiv, gegen starke Basen aber wie eine Säure, d. h. elektronegativ verhält. In Ammoniak ist es nicht löslich. Es ist ferner in Chloraluminium und in essigsaurer Thonerde löslich. Werden diese Lösungen der Dialyse durch Pergamentpapier unterworfen, so dialysirt das Chloraluminium oder das Thonerdesalz, und es bleibt Aluminiumhydroxyd in Wasser gelöst auf dem Dialysator zurück (lösliche Thonerde). Die so gelöste Thonerde erstarrt aber sehr bald von selbst zu einer Gallerte und wird durch die verschiedensten Einwirkungen unlöslich.

Für organische Farbstoffe hat das Aluminiumhydroxyd eine eigenthümliche Anziehung, es wird daher einerseits zum Entfärben gefärbter organischer Flüssigkeiten und andererseits zur Darstellung von dauerhaft gefärbten Geweben und von Lackfarben angewendet. Es verbindet sich nämlich mit den Farbstoffen zu unlöslichen und gleichzeitig sich auf pflanzlichen Geweben, wie Leinen oder Baumwolle, dauernd fixirenden Verbindungen. Beim Glühen liefert es 3 Aeq. Wasser und verwandelt sich in reine Thonerde. Das Aluminiumhydroxyd findet sich im Mineralreiche als Gibbsit und Hydrargyllit. Ein anderes Hydroxyd des Aluminiums: Al_2HO_4 , ist der Diaspor.

Verbindungen des Aluminiums mit Oxysäuren.
Aluminium- oder Thonerdesalze.

Thonerde-
salze.

Die Thonerdesalze sind zum grössten Theil in Wasser löslich. Die löslichen haben einen eigenthümlich säss-säuerlichen, stark zusammenziehenden Geschmack und reagiren sauer. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure. Die in Wasser unlöslichen werden meist von Salzsäure gelöst.

In den Lösungen bewirkt kaustisches Kali oder Natron einen im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslichen und daher wieder verschwindenden Niederschlag von Aluminiumhydroxyd. Nach dem Befeuchten mit wenig salpetersaurem Kobaltoxydul geben die Thonerdesalze, beim Erhitzen vor dem Löthrohre, eine für sie charakteristische schön blaue ungeschmolzene Masse.

Mit der Kohlensäure geht Aluminium keine Verbindung ein.

Die Thonerdesalze sind durch eine grosse Neigung ausgezeichnet, Doppelsalze zu bilden, gehören zu den verbreitetsten Stoffen auf unserem Planeten und finden sich in ausserordentlich zahlreichen Mineralien und Gebirgsarten; insbesondere gilt dies von den Verbindungen des Aluminiums mit Kieselsäure. Im Pflanzenreiche dagegen finden sich nur zuweilen geringe Mengen von Thonerdesalzen, im Thierreiche fehlen dieselben gänzlich.

Die wichtigeren Thonerdesalze sind folgende:

Schwefelsaures Aluminium. Schwefelsaure Thonerde. Schwefelsaure Thonerde.
 Aluminiumsulfat: $Al_2 3 S_2 O_8 + 36 aq.$ oder $Al^{III}_2 3 S O_4 + 18 H_2 O$
 oder $2 Al_2 O_3, 3 S_2 O_6 + 36 aq.$ Künstlich dargestellt, krystallisirt die schwefelsaure Thonerde in dünnen, perlmutterglänzenden, weichen Nadeln und Blättchen, ist luftbeständig, löst sich in Wasser leicht auf und verliert beim Erhitzen ihr Krystallwasser unter starkem Aufblähen.

Diese Verbindung findet sich natürlich im Mineralreiche als sogenanntes Haarsalz oder Federalaun. Eine im Mineralreiche vorkommende schwefelsaure Thonerde mit 9 Aeq. Wasser ist der Aluminit Aluminit oder Websterit.

Wird im Grossen fabrikmässig dargestellt durch Erhitzen von eisenfreiem Thon mit Schwefelsäure.

Phosphorsaure Thonerde. Durch Fällung eines Thonerdesalzes Phosphorsaure Thonerde. mit phosphorsauerm Natron dargestellt, ist sie ein weisser, gallertiger Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung, löslich in Säuren und kaustischem Kali.

Das unter dem Namen Wavellit bekannte Mineral enthält phosphorsaure Thonerde mit Fluoraluminium. Ein ähnliches, phosphorsaure Thonerde enthaltendes Mineral ist der Kalait, dessen schön gefärbte Varietäten als Türkis oder Turquoise einen vielfach zu Schmuckgegenständen verarbeiteten Edelstein darstellen. Wavellit und Kalait.

Kieselsaure Thonerde ist der wesentliche Bestandtheil einer grossen Menge von Mineralien und Gesteinsarten, des Thons, Lehms, des Porzellans, Steinguts, aller Töpfer- und Thonwaaren, ferner des Ultramarins und des hydraulischen Kalks oder Cäments, bei welchem seine Eigen- Kieselsaure Thonerde.

schaft, unter dem Wasser zu erhärten, von seinem Gehalte an kiesel-saurer Thonerde wesentlich abhängig ist.

Folgende Mineralien enthalten kiesel-saure Thonerde in verschiedenen Sättigungsverhältnissen als wesentlichen oder alleinigen Bestandtheil:

Kollyrit, Andalusit, Chiastolith und Disthen, Allophan und Kaolin. Der Staurolith, ein Thonerde-Eisen-Silicat, ist auch künstlich durch Einwirkung von Fluorsilicium auf Thonerde (eisenhaltig) in hoher Temperatur, sowie von flüchtigen Fluormetallen auf Kieselerde dargestellt.

Thon. Der sogenannte Thon ist im Wesentlichen stets kiesel-saure Thon-erde, enthält aber meist noch kohlen-sauren Kalk, Bittererde und Eisen-oxydul, Eisen- und Manganoxyd, andere Mineralien und organische Stoffe beigemengt, wodurch seine Eigenschaften nach dem Vorwalten der einen oder anderen Beimengung wesentlich modificirt werden. Der reinste Thon ist der Kaolin oder die Porzellanerde. Diese ist weiss, weich, zerreiblich, fühlt sich fettig an und lässt beim Anhauchen den sogenann-ten Thongeruch wahrnehmen. In Wasser zerfällt der Thon zu einem Teig von verschiedener Zähigkeit, der beim Trocknen schwindet: bei vorsichtigem Glühen verliert er sein Wasser, vermindert sein Volumen und wird zu einer harten, nun viel weniger porösen Masse (gebrannter Thon). Der reinste Thon ist im heftigsten Essenfeuer unschmelzbar, wird aber darin weich. Salz- und Salpetersäure haben keine Einwirkung darauf, von verdünnter Schwefelsäure aber wird er in der Hitze zer- setzt. Auch durch Glühen oder Kochen mit kaustischen Alkalien wird der Thon zersetzt.

Kaolin.

Je nach ihrer Reinheit und ihrer Anwendung führen die Thone ver- schiedene Namen, als Porzellanthon, Pfeifenthon, Fayencethon, Kapselthon, Töpferthon, Ziegelthon.

Arten des Thons.

Die Thonarten, welche mit Wasser einen sehr zähen, knetbaren Teig geben, nennt man fette oder plastische. Es sind die reinsten. Durch die Beimengung fremdartiger Stoffe verliert der Thon diese Eigenschaft mehr und mehr und heisst dann magerer Thon. Thone, welche sehr viel kohlen-sauren Kalk enthalten, heissen Mergel. Walkerde, Ockererde, Bolus und Sienische Erde sind im Wesentlichen ebenfalls den Thonarten beizuzählen und der hydraulische Kalk, oder das Cä- ment ist ein Kalkstein, der 10 bis 20 Proc. kiesel-saure Thonerde enthält.

Durch die Beimengung von Kalk und Eisenoxyd werden die Thone leichter schmelzbar.

Ultramarin.

Der Ultramarin oder Lasurstein enthält als Hauptbestandtheil ebenfalls kiesel-saure Thonerde, ausserdem aber Natron, Kalk und Schwe- fel, letzteren zum Theil als Schwefelsäure, zum Theil als Schwefelmetall.

Künstlicher Ultramarin.

Der jetzt fabrikmässig dargestellte künstliche Ultramarin enthält im Wesentlichen dieselben Bestandtheile. Es kommt eine blaue und

eine grüne Sorte in den Handel. Den blauen Ultramarin gewinnt man durch Erhitzen von Thon mit schwefelsaurem Natron und Kohle, den grünen in ähnlicher Weise, indem man beim Erhitzen die Luft abhält. Durch schwaches Glühen an der Luft, namentlich nach Zusatz von Schwefel, geht der grüne in den blauen über.

Verbindungen der Aluminiumsalze mit anderen Salzen.

Aluminium- oder Thonerde-Doppelsalze.

Die wichtigsten dieser zahlreichen Verbindungen sind die Alaune Alaun. und die Thonerde-Doppelsilicate.

Schwefelsaures Kalium - Aluminium. Schwefelsaure Kali- Alaun. Thonerde. **Alaun:** $K_2S_2O_8 \cdot Al_4 3(S_2O_8) + 48 \text{ aq.}$ oder $K_2SO_4 \cdot Al_2^{III} 3SO_4 + 24 H_2O$ oder $2 KO \cdot S_2O_6 \cdot 2 Al_2O_3 \cdot 3 S_2O_6 + 48 \text{ aq.}$ Dieses sehr wichtige und in der Technik vielfach angewandte Thonerde-Doppelsalz krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, regulären, wohl ausgebildeten, zuweilen sehr grossen Octaëdern, schmeckt säuerlich-adstringirend, ist schwer löslich in kaltem, dagegen leicht löslich in heissem Wasser. Beim Erwärmen schmilzt es in seinem Krystallwasser, verliert dieses und verwandelt sich in eine schwammige, weisse, undurchsichtige, in Wasser nur sehr langsam wieder lösliche Masse. Durch starkes Glühen wird es zersetzt. Mit Kohle gemengt und geglüht, hinterlässt es ein fein zertheiltes Gemenge von Thonerde, Schwefelkalium und Kohle, welches einen Pyrophor darstellt, indem es an feuchter Luft sich von selbst entzündet.

Wird eine Alaunlösung so lange mit kohlen-saurem Kali versetzt, als sich der anfänglich entstehende Niederschlag wieder auflöst und dann die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen, so krystallisirt der Alaun in Würfeln als sogenannter kubischer Alaun.

Kubischer
Alaun.

Man erhält den Alaun als Krystallpulver beim Vermischen concentrirter Auflösungen von schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Aluminium. Er wird aber gewöhnlich im Grossen auf den sogenannten Alaunwerken gewonnen und zwar je nach der Oertlichkeit und dem am leichtesten zu Gebote stehenden Material:

Gewinnung
im Grossen.

1. Durch Behandlung von Thon mit concentrirter Schwefelsäure und Zusatz von schwefelsaurem Kalium zu der so gebildeten schwefelsauren Thonerde.

2. Durch Auslaugen alauhaltiger vulcanischer Erde, oder des namentlich bei Tolfa in der Nähe des von Rom vorkommenden Alaunsteins: $K_2S_2O_8 \cdot 3(Al_4 3S_2O_8) + 12 \text{ aq.}$, nach vorgängigem Rösten des letzteren (römischer Alaun).

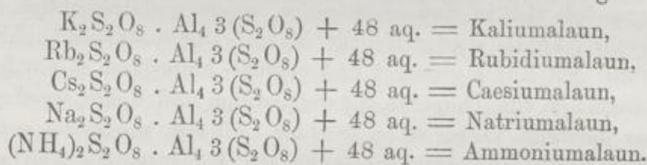
3. Aus dem Alaunschiefer, einem mit Braunkohle und Schwefel-eisen gemengten Thon, indem man denselben der freiwilligen Verwitte-

nung überlässt oder röstet, wobei sich das darin enthaltene Zweifach-Schwefeleisen zu schwefelsaurem Eisenoxydul und freier Schwefelsäure oxydirt: $(2\text{FeS}_2 + 14\text{O} + 2\text{HO} = \text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8)$, welche letztere mit dem Aluminium sich zu schwefelsaurem Aluminium vereinigt. Die geröstete oder verwiterte Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die Salzlauge concentrirt, wobei schwefelsaures Eisenoxydul sich ausscheidet und die Mutterlauge, mit schwefelsaurem Kalium versetzt, zur Krystallisation gebracht.

Der Alaun wird in der Färberei, zur Lederbereitung und in der Medicin angewendet.

Wenn man eine Auflösung von schwefelsaurer Thonerde, statt mit schwefelsaurem Kalium, mit schwefelsaurem Rubidium- oder Caesium, mit schwefelsaurem Natrium oder schwefelsaurem Ammonium versetzt und zur Krystallisation abdampft, so erhält man Doppelsalze, welche in ihren Eigenschaften mit dem Alaun die grösste Uebereinstimmung zeigen, genau dieselbe Krystallform besitzen und auch ebenso viele Aequivalente Krystallwasser enthalten.

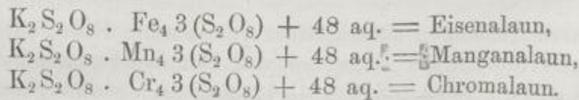
Der gewöhnliche Alaun und diese Verbindungen enthalten eine gleiche Aequivalentenzahl auf gleiche Weise verbundener Elemente, sie sind daher isomorph. Die Uebereinstimmung des Typus dieser Doppelsalze ergibt sich aus nachstehender Formelzusammenstellung:



Die Beziehungen dieser Verbindungen drückt man auch wohl so aus, dass man sagt, das Kalium im Alaun könne durch das damit isomorphe Natrium, Rubidium, Caesium oder Ammonium vertreten oder ersetzt werden, man nennt daher auch alle diese Verbindungen Alaune.

Der Ammoniumalaun kommt nicht selten statt des Kaliumalauns in den Handel und ersetzt letzteren in seinen Anwendungen vollkommen.

Indem in den Alaunen Aluminium durch die damit isomorphen Metalle Eisen, Mangan und Chrom vertreten oder ersetzt werden kann, entstehen weitere Reihen von Doppelsalzen, deren Krystallform, deren Eigenschaften und deren Formel mit denen der übrigen Alaune übereinstimmen, nämlich:



Auch in diesen Alaunen kann das Kalium wieder durch Natrium oder Ammonium vertreten werden, woraus ein Natrium-, ein Ammonium-Eisenalaun u. s. w. hervorgehen.

Auf die Existenz dieser Verbindungen gründet sich hauptsächlich die Lehre von der Isomorphie (vgl. S. 66).

Thonerde-Doppelsilicate.

Kommen im Mineralreiche in zahlreichen Varietäten vor. Die wichtigsten sind:

Thonerde-
Doppel-
silicate.

Kieselsaure Kali-Thonerde bildet das unter dem Namen Feldspath bekannte Mineral, welches für sich in zahlreichen Mineralspecies in Krystallen des klinorhombischen Systemes vorkommt, aber auch einen Hauptgemengtheil des Granits, Gneisses, Syenits, Porphyrs und anderer Gebirgsarten bildet. Der Feldspath wird durch Säuren nicht zersetzt.

Ein anderes Doppelsalz von kieselsaurem Kali mit kieselsaurer Thonerde ist der Glimmer, ebenfalls ein wesentlicher Gemengtheil vieler krystallinischer Gebirgsarten, wie des Granits, Gneisses und Glimmerschiefers.

Der Granit ist eine aus Feldspath, Glimmer und Quarz bestehende Gesteinsart des Urgebirges, der Gneiss hat dieselben Bestandtheile mit vorwaltendem Glimmer.

So wie sich im Kaliumalaun das Kalium durch Natrium vertreten lässt, ohne Aenderung der Krystallform, ebenso ist im Feldspath das Kalium zuweilen durch Natrium ersetzt.

Kieselsaure Natron-Thonerde ist nämlich das dem Feldspath sehr ähnliche, unter dem Namen Natron-Feldspath oder Albit bekannte Mineral.

Kieselsaure Lithion-Thonerde ist der Hauptbestandtheil des Petalits.

Auch mit Kalk, Bittererde, Eisenoxydul, Manganoxydul und Baryt bildet die kieselsaure Thonerde zahlreiche Doppelsilicate, wozu unter Anderem die Granaten und Zeolithe gehören.

Verbindungen der Thonerde mit anderen basischen Metalloxyden. — Aluminate.

Bereits weiter oben wurde erwähnt, dass sich die Thonerde gegen starke Salzbasen wie eine schwache Säure verhält. Solche Verbindungen, entstanden durch Vereinigung von Salzbasen mit Thonerde, nennen wir Aluminate. Hierher gehören die Verbindungen von Thonerde mit Kali, Natron, Lithion, Baryt, Kalk u. a. m., sowie mehrere Mineralien, die das Gemeinsame haben, dass sie alle in regulären Octaëdern krystallisiren. Namentlich:

Aluminate.

| | |
|------------------|---|
| Spinell | Mg O, Al ₂ O ₃ , |
| Gahnit | Zn O, Al ₂ O ₃ , |
| Pleonast | Fe O, Al ₂ O ₃ , |
| Chrysoberyll . . | Be ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ . |

Von diesen Mineralien sind der Chrysoberyll und der Gahnit künstlich dargestellt, ersterer aus Fluoraluminium und Fluorberyllium, letzterer aus Fluoraluminium und Fluorzink bei sehr hoher Temperatur.

Bei den Aluminaten kommt es häufig vor, dass in ihnen der elektropositive Bestandtheil durch damit isomorphe andere Basen ersetzt ist. Der Spinell ist ein geschätzter Edelstein.

Haloidsalze des Aluminiums.

Chloralu-
minium.

Chloraluminium: Al₂ Cl₃ oder Al₃^{III} oder Al₂^{III} Cl₆. Das wasserfreie Chloraluminium stellt eine gelbliche, durchscheinend krystallinische, an der Luft schwach rauchende Masse dar, welche, sehr flüchtig, in kleinen Mengen beim Erhitzen rasch verdampft, in grösserer Menge aber geschmolzen werden kann. Das Chloraluminium ist zerfliesslich und löst sich in Wasser unter starker Erhitzung auf. Die wässrige Lösung, in der Wärme abgedampft, zersetzt sich in Thonerde und Salzsäure. Im leeren Raum aber der freiwilligen Verdunstung überlassen, setzt die Lösung säulenförmige Krystalle von wasserhaltigem Chloraluminium von der Formel Al₂ Cl₃ + 12 aq. ab.

Das wasserfreie Chloraluminium wird durch Glühen eines Gemenges von Thonerde und Kohle im Chlorgasstromer erhalten und gegenwärtig zur Gewinnung des Aluminiums im Grossen fabrikmässig dargestellt.

Fluoralu-
minium.

Fluoraluminium: Al₂ Fl₃ oder Al₃^{III} Fl₃ oder Al₂^{III} Fl₆. Farblose, würfelförmige Krystalle, den Flussspathkrystallen oft sehr ähnlich. Unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen Säuren. Erst in der Weissglühhitze verflüchtigbar.

Wasserhaltiges Fluoraluminium erhält man durch Abdampfen einer Auflösung von Thonerdehydrat in wässriger Flussssäure. Dasselbe ist eine gelbe, durchscheinende, zähe, dem arabischen Gummi ähnliche Masse, die in Wasser löslich ist und in Lösung Glas angreift. Man erhält das wasserfreie Fluoraluminium durch Einwirkung von Fluorsilicium auf Aluminium, durch Behandlung von Thonerde mit wässriger Flussssäure, Abdampfen und Glühen des Rückstandes, in einer aus Kohle gefertigten Röhre im Wasserstoffgasstromer bis zur Weissgluth, endlich durch Erhitzen eines Gemenges von Thonerde und Flussspathpulver im Kohlerohr, in einem Stromer von Chlorgas bis zur Weissgluth.

Das Fluoraluminium bildet mit anderen Fluormetallen eigenthümliche, zum Theil in Wasser lösliche und krystallisirbare Doppelverbindungen. So erhält man durch Zusammenschmelzen von Fluoraluminium mit Fluor-

natrium das Doppelsalz $3\text{NaFl} \cdot \text{Al}_2\text{Fl}_3$, welches als Mineral vorkommt und den Namen Kryolith führt. Der unter dem Namen Topas bekannte Edelstein ist eine Doppelverbindung von Fluoraluminium mit kieselsaurem Aluminium. Kryolith.
Topas.

Aluminium und Schwefel.

Schwefelaluminium. Schwarze bis schwarzgraue zusammengesinterte Masse, unter dem Namen Polirstahl Metallglanz annehmend. Nicht flüchtig, in Rothglühhitze, bei gleichzeitiger Einwirkung von Wasserdampf, sich in Schwefelwasserstoff und Thonerde zersetzend. Auch in der Kälte zersetzt es sich mit Wasser in Schwefelwasserstoff und Aluminiumhydroxyd, in ähnlicher Weise in dieselben Producte beim Liegen an der Luft, wobei es zu einem weissgrauen Pulver zerfällt. Schwefel-
aluminium.

Man erhält das Schwefelaluminium durch Erhitzen von Aluminium in Schwefeldampf, oder durch Weissglühen von Thonerde im Kohlerohr, in einem Strome von trockenem Schwefelkohlenstoffdampf.

Man hat versucht, das Schwefelaluminium zur Bereitung des Aluminiums zu verwenden, indem man dasselbe durch Wasserstoffgas in der Glühhitze reducirt.

Legirungen des Aluminiums.

Das Aluminium vereinigt sich, wenngleich ziemlich schwierig, mit verschiedenen Metallen und im Allgemeinen sind diese Legirungen durch Härte und Sprödigkeit ausgezeichnet. Einige davon können krystallisirt erhalten werden. Die Legirung mit Silber ist leicht schmelzbar und kann zum Löthen des Aluminiums angewendet werden, Legirungen mit Kupfer (Aluminiumbronze) sind durch grosse Härte und Zähigkeit ausgezeichnet. Eine Legirung von 10 Proc. Aluminium und 90 Proc. Kupfer findet bereits zur Herstellung von astronomischen und geodätischen Instrumenten, von Tischgeräthen, Dessertmessern u. s. w. Anwendung. Auch für den Kanonenguss hat man Aluminiumbronze vorgeschlagen. Legirungen
des Alumi-
niums.

Beryllium.

Symb Be. Aequivalentgewicht = 7. Atomgewicht Be^{III} = 14. Specif. Gewicht 2,1.

Zinkweisses Metall, hämmerbar, ductil, schmilzt etwas leichter wie Silber, an der Luft unveränderlich, sich auch in Glühhitze nur oberflächlich oxydirend, zersetzt das Wasser nicht bei gewöhnlicher und nicht bei höherer Temperatur, verbrennt beim Erhitzen in Chlorgas zu Chlorberyll. Eigen-
schaften.

lium. Salzsäure löst das Beryllium leicht auf, ebenso Schwefelsäure, Salpetersäure dagegen greift es wenig an. Auch von Kali wird es leicht aufgelöst. Silicium giebt damit eine spröde Legirung.

Vorkommen
und Dar-
stellung.

Vorkommen. Das Beryllium kommt in der Natur nur in Verbindung mit Sauerstoff in einigen selteneren Mineralien vor, so im Phenakit, Beryll, Euklas, Chrysoberyll, Helvin und einigen anderen.

Darstellung. Die Darstellung des Berylliums ist ganz analog der des Aluminiums.

Es wurde zuerst von Wöhler und Bussy 1828 isolirt, 1854 aber von Debray, nach der für die Reduction des Aluminiums in Anwendung gebrachten Methode, in grösserem Maassstabe dargestellt.

Verbindungen des Berylliums.

Verbindun-
gen des
Berylliums.

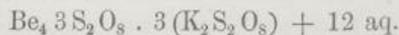
Sie bieten mit den Aluminiumverbindungen die grösste Analogie dar, wie denn überhaupt Aluminium und Beryllium in einem ähnlichen Verhältnisse zu einander stehen, wie Kalium und Natrium oder Baryum und Strontium.

Beryllerde.

Das **Berylliumoxyd**, die Beryllerde oder Süsserde: Be_2O_3 oder $\text{Be}^{\text{III}}_2\text{O}_3$, verbindet sich mit Wasser zu einem Hydroxyde, mit Säuren zu den Beryllerdesalzen und mit Basen zu ähnlichen Verbindungen, wie sie die Thonerde eingeht.

Beryllerde-
salze.

Die Beryllerdesalze haben einen zusammenziehenden, aber zugleich süsslichen Geschmack, reagiren sauer, sind grösstentheils in Wasser löslich und farblos. Kohlensaures Ammonium fällt daraus kohlensaure Beryllerde, die in überschüssigem kohlensauren Ammonium löslich ist. Kali und Natron fallen Beryllerdehydrat, das im Ueberschuss des Fällungsmittels sich auflöst, aber beim Kochen der alkalischen Lösungen fällt das Beryllerdehydrat wieder nieder. Die schwefelsaure Beryllerde: $\text{Be}_4 3 \text{S}_2 \text{O}_8$ oder $\text{Be}^{\text{III}}_2 3 \text{S} \text{O}_4$, giebt mit schwefelsaurem Kalium ein Doppelsalz, welches aber nur schwierig krystallisirt zu erhalten ist und eine von den Alaunen ganz abweichende Zusammensetzung besitzt. Seine Formel ist nämlich:



Die Beryllerdesalze unterscheiden sich von den Thonerdesalzen hauptsächlich dadurch, dass das aus ersteren gefällte Hydrat in kohlensaurem Ammonium löslich ist und dass es aus den alkalischen Auflösungen beim Kochen herausfällt. Auch verbindet sich Aluminium nicht mit Kohlensäure, während Beryllium sich damit zu einem Salze vereinigt und sein Hydroxyd schon an der Luft Kohlensäure absorhirt.

Berylliumverbindungen sind fernerhin folgende Mineralien: Phenakit, reines Berylliumsilicat; Beryll, ein Doppelsilicat aus kieselsau-

rem Aluminium und kieselsaurem Beryllium bestehend; der als Smaragd Beryll und Smaragd. bekannte schöne grüne Edelstein; eine Varietät davon, der Chrysoberyll; Beryllium-Aluminat, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Be}_2\text{O}_3$, und endlich der Euklas, ein Aluminium-Beryllium-Doppelsilicat.

Die übrigen Verbindungen des Berylliums sind, soweit sie gekannt sind, den Aluminiumverbindungen vollkommen analog.

Die Beryllerde wurde 1797 von Vauquelin entdeckt.

Was die übrigen Metalle anbelangt, die zur Gruppe der Metalle der Erden gehören, so sind sie theilweise wenig gekannt, sehr selten und ohne Verwendung und bieten daher ein so beschränktes praktisches Interesse dar, dass es für den Zweck dieses Lehrbuchs genügen wird, nur das auf ihr Vorkommen Bezügliche hier anzuführen.

Das Zirkonium ist ein Bestandtheil des Zirkons oder Hyacinths: Zirkonium. $\text{ZrO}_2, \text{SiO}_2$, eines ziemlich seltenen und als Edelstein verwendeten Minerals. Es findet sich besonders schön auf der Insel Ceylon, im Ilmengebirge, bei Mialsk im Ural und im südlichen Norwegen.

Das Yttrium ist der Hauptbestandtheil des Gadolinit, eines Yttrium. sehr seltenen schwarzen Minerals, welches vorzugsweise in Schweden und Norwegen vorkommt. Der sogenannte Ytterspath ist phosphorsaure Yttererde.

Erbium findet sich neben Yttererde in den Yttererde enthaltenden Erbium. Mineralien.

Thorium findet sich in der Thorerde, welche an Kieselsäure ge- Thorium. bunden in dem Thorit, an Tantalsäure gebunden, im Pyrochlor vorkommt.

Lanthan, Didym und Cerium finden sich in einigen selteneren Lanthan, Didym und Cer. Mineralien, gewöhnlich nebeneinander, namentlich im Cerit: Ceroxyd, Lanthan- und Didymoxyd; an Kieselsäure gebunden im Orthit und Gadolinit, sämmtlich Doppelsilicaten.